

**BEITRÄGE ZUR CHEMIE
DER KOHLENOXID-METALL-KOMPLEXE
DES CHROMS, MOLYBDÄNS UND WOLFRAMS**

von
Walter Ziegler
aus
Asch/CSSR

1960



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546302_0018

**BEITRÄGE ZUR CHEMIE
DER KOHLENOXID-METALL-KOMPLEXE
DES CHROMS, MOLYBDÄNS UND WOLFRAMS**

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt
von
Walter Ziegler
aus
Asch/CSSR

Als Dissertation genehmigt
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 13. Februar 1968

Dekan: Universitäts-Professor Dr. W. Haupt

1. Berichterstatter: Universitäts-Professor Dr. H. Behrens

2. Berichterstatter: Universitäts-Professor Dr. K. Brodersen

Meinen lieben Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde am
Institut für Anorganische Chemie
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg
unter Leitung von
Herrn Professor Dr. Helmut Behrens
ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,
Herrn Professor Dr. Helmut Behrens,
bin ich für die vielen wertvollen Anregungen, für die
großzügige Förderung meiner Arbeit, sowie für das mir
stets entgegengebrachte Wohlwollen zu größtem Dank
verpflichtet.

Für die Diskussion der IR-Spektren danke ich
Herrn Priv. Doz. Dr. E. Lindner.

Inhaltsverzeichnis

Allgemeiner Teil

Seite

Einleitung	1
A) Über das Verhalten von $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Br}]$ und $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}]$ gegenüber verschiedenen Liganden..	8
B) Über das Verhalten verschiedener Substitutionsverbindungen des $\text{Cr}(\text{CO})_6$ bzw. $\text{Mo}(\text{CO})_6$ gegenüber $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{J}$..	11
C) Oxydation von $\text{M}(\text{CO})_4\text{bipy}$ und $\text{M}(\text{CO})_4\text{phen}$ ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$) mit Jod.....	15
IR-Spektren von $[\text{M}(\text{CO})_2\text{DJ}]_2$ ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}; \text{D}=\text{bipy}, \text{phen}$).....	22
IR-Spektren von $[\text{M}(\text{CO})_3\text{phen J}_2]_2$ ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$).....	24
D) Darstellung der ionogenen Verbindungen $[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{bipy}_2\text{J}]\text{J}$, $[\text{W}(\text{CO})_2\text{bipy}_2\text{J}]\text{J}$ und $[\text{W}(\text{CO})_2\text{bipy}_2\text{J}]\text{J}_3$	28
E) Über das Verhalten von $[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{DJ}]_2$ ($\text{D}=\text{bipy}, \text{phen}$) bzw. $[\text{W}(\text{CO})_2\text{bipy J}]_2$ gegenüber verschiedenen Liganden.....	30
F) Oxydation von $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{DP}$ und $\text{W}(\text{CO})_4\text{DP}$ mit Jod ($\text{DP} = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$)	32
G) Umsetzungen von $\text{M}(\text{CO})_3\text{DPJ}_2$ mit DP ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}; \text{DP} = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$)	36

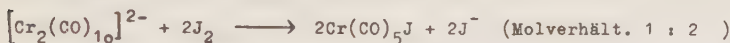
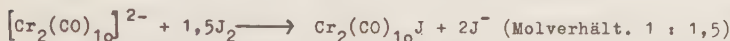
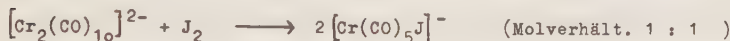
Experimenteller Teil

A) Arbeitsmethodik	38
B) Darstellung der Ausgangsverbindungen	40
C) Über das Verhalten von $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Br}]$ und $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}]$ gegenüber verschiedenen Liganden..	42

D)	Über das Verhalten verschiedener Substitutionsverbindungen des $\text{Cr}(\text{CO})_6$ bzw. $\text{Mo}(\text{CO})_6$ gegenüber $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{J}$..	44
E)	Oxydation von $\text{M}(\text{CO})_4\text{bipy}$ und $\text{M}(\text{CO})_4\text{phen}$ ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$) mit Jod.....	49
	1) Darstellung von $[\text{M}(\text{CO})_3\text{DJ}_2]_2$ ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}; \text{D}=\text{bipy}, \text{phen}$)...	49
	2) Darstellung von $[\text{M}(\text{CO})_2\text{DJ}]_2$ ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}; \text{D}=\text{bipy}, \text{phen}$)...	51
F)	Darstellung der ionogenen Verbindungen $[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{bipy}_2\text{J}]\text{J}$, $[\text{W}(\text{CO})_2\text{bipy}_2\text{J}]\text{J}$ und $[\text{W}(\text{CO})_2\text{bipy}_2\text{J}]\text{J}_3$	55
G)	Über das Verhalten von $[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{DJ}]_2$ ($\text{D}=\text{bipy}, \text{phen}$) bzw. $[\text{W}(\text{CO})_2\text{bipy J}]_2$ gegenüber verschiedenen Liganden.....	57
H)	Oxydation von $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{DP}$ und $\text{W}(\text{CO})_4\text{DP}$ mit Jod ($\text{DP} = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$).....	58
I)	Umsetzungen von $\text{M}(\text{CO})_3\text{DPJ}_2$ mit DP ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}; \text{DP} = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$).....	61
	<u>Zusammenfassung</u>	63

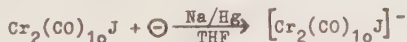
ALLGEMEINER TEIL

Im Rahmen ihrer Untersuchungen über die Oxydation der ein- und zweikernigen Carbonylchromate $[\text{Cr}(\text{CO})_5]^{2-}$ und $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]^{2-}$ mit Jod konnten H. Behrens und Mitarb.^{1,2)} den anionischen Komplex $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}]^-$ sowie die beiden Neutralkomplexe $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}$ und $\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{J}$ im Sinne der folgenden Gleichungen



zugänglich machen.

Inwieweit bei diesen Reaktionen das diamagnetische $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}]^-$ -Anion, oder die paramagnetischen Verbindungen $\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{J}$ oder $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}$ gebildet werden, hängt, wie aus den obigen Reaktionsgleichungen zu ersehen ist, ausschließlich vom verwendeten Molverhältnis $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]^{2-} : \text{J}_2$ ab. Das in dieser Reihe noch fehlende, ebenfalls diamagnetische, Jodo-dekacarbonyl-dichromat(0)-Anion $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{J}]^-$ läßt sich nicht unmittelbar aus $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]^{2-}$ mit Jod darstellen. Vielmehr entsteht es bei der Reduktion von $\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{J}$ mit Natriumamalgal in THF³⁾:



-
- 1) H. Behrens und H. Zizlsperger, Z. Naturforschg. 16 b, 349 (1961).
 - 2) H. Behrens und R. Schwab, Z. Naturforschg. 19 b, 768 (1964).
 - 3) H. Behrens und D. Herrmann, Z. Naturforschg. 21 b, 1234 (1966).

Das oktaedrisch gebaute $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}]^-$ -Anion, das sich vom $\text{Cr}(\text{CO})_6$ durch Ersatz einer CO-Gruppe durch J^- ableitet, konnte schon früher von E.O. Fischer und K. Öfele⁴⁾ durch Umsetzung von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ mit N-Methylpyridiniumjodid als $[\text{H}_3\text{C}-\text{NC}_5\text{H}_5][\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}]$ erhalten werden. Eine allgemein für alle Halogeno-pentacarbonyl-chromat(O)-Anionen $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{X}]^-$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) anwendbare Synthese basiert nach Untersuchungen von E.W. Abel, I.S. Butler und J.G. Reid⁵⁾ auf der Umsetzung von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ mit den Tetra-äthylammoniumhalogeniden $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) bei 120° in Diglym.

Während die durch großvolumige Kationen stabilisierten $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{X}]^-$ -Anionen recht beständig sind, zersetzen sich die beiden paramagnetischen Neutralkomplexe $\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{J}$ und $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}$, die im übrigen gegenüber Luftsauerstoff verhältnismäßig unempfindlich sind, bereits bei Raumtemperatur und sind nur unterhalb -25° stabil.

Aus IR-spektroskopischen Untersuchungen ergibt sich für die tiefrote, zweikernige Verbindung $\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{J}$ eine doppelt-oktaedrische Anordnung der Liganden mit dem Jodatome als gemeinsamer Spitze bei einer linearen Cr-J-Cr-Bindung (D_{4d} -Symmetrie). Die gleiche Konfiguration besitzt auch das diamagnetische $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{J}]^-$ -Anion. Das tiefblaue, einkernige $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}$ ist, wie das entsprechende Anion, aufgrund seines IR-Spektrums oktaedrisch konfiguriert (C_{4v} -Symmetrie).

4) E.O. Fischer und K. Öfele, Chem. Ber. 93, 1156 (1960).

5) E.W. Abel, I.S. Butler und J.G. Reid, J. chem. Soc. [London] 1963, 2068.

Während beim Molybdän und Wolfram bisher keine ein- oder zweikernigen Neutralkomplexe der Zusammensetzung $M(CO)_5J$ bzw.

$M_2(CO)_{10}J$ ($M = Mo, W$) bekannt sind, lassen sich die Halogenopentacarbonyl-metallate dieser beiden Metalle, wie bei Chrom, leicht aus den Hexacarbonylen $M(CO)_6$ ($M = Mo, W$) mit Halogeniden, wie $[H_3C-NC_5H_5]J^4)$ oder $[N(C_2H_5)_4]X$ ($X = Cl, Br, J$)⁵⁾, gewinnen. Speziell das $[Mo(CO)_5J]^-$ -Anion erhält man auch durch Oxydation von $Na_2[Mo_2(CO)_{10}]$ mit $Fe(CO)_4J_2$ in THF, wobei man es zweckmäßig mit großvolumigen Kationen wie $[Ni(phen)_3]^{2+}$, $[N(CH_3)_4]^+$ bzw. $[Cr(C_6H_6)_2]^+$ stabilisiert^{2,6)}.

Wie von verschiedenen Autoren^{7,8)} in ausführlichen Untersuchungen gezeigt werden konnte, reagiert $[A][Mo(CO)_5J]$ bzw. $[A][W(CO)_5J]$ ($A = H_3C-NC_5H_5$, $N(C_2H_5)_4$) mit Jod grundsätzlich anders, als das bei der Oxydation von $[Cr_2(CO)_{10}]^{2-}$ mit Jod intermediär entstehende Anion $[Cr(CO)_5J]^-$. Während sich, wie oben dargelegt, beim Chrom, je nach eingesetzter Jodmenge, das paramagnetische, tiefrote $Cr_2(CO)_{10}J$ bzw. das tiefblaue $Cr(CO)_5J$ bilden, erhält man bei den höheren Homologen des Chroms unter Freisetzung von 1 Mol CO die diamagnetischen, heptakoordinierten, gelben $[M(CO)_4J_3]^-$ -Anionen:



6) R. Schwab, Diplomarbeit, Univers. Erlangen-Nürnberg (1964).

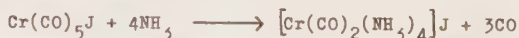
7) R.B. King, Inorg. Chem. 3, 1039 (1964).

8) M.C. Ganorkar und M.H.B. Stiddard, J. chem. Soc. [London] 1965, 3494.

In den letzten Jahren haben sich verschiedene Arbeitskreise mit der Substitution von CO in den Hexacarbonylen der Chromgruppe befaßt. Nachdem $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}$ als Derivat des $\text{Cr}(\text{CO})_6$ aufgefaßt werden kann, in dem eine CO-Molekel durch ein Jod-Atom ersetzt ist, untersuchten H. Behrens und D. Herrmann⁹⁾ näherliegenderweise das Verhalten dieser paramagnetischen Verbindung gegenüber verschiedenen N- und P-Liganden. Bei solchen Reaktionen konnten grundsätzlich 2 verschiedene Reaktionsmechanismen festgestellt werden:

- 1) mit flüssigem NH_3 und Äthylendiamin reagiert $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}$ unter heterolytischer Spaltung der Cr-J-Bindung, wobei das Bindungselektronenpaar unter Bildung des J^- -Ions zum Jod übergeht und intermediär das Kation $[\text{Cr}(\text{CO})_5]^+$ gebildet wird, das dann durch Auffüllung der freien Koordinationsstelle und anschließende teilweise Substitution des CO stabilisiert wird.
- 2) mit anderen aliphatischen oder aromatischen Aminen (CH_3NH_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, Pyridin, Bipyridyl(2,2'), 1,10-Phenanthrolin) sowie mit $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ und CN^- erfolgt homolytische Spaltung der Cr-J-Bindung unter Freisetzung von elementarem Jod und Bildung von Substitutionsprodukten des $\text{Cr}(\text{CO})_6$.

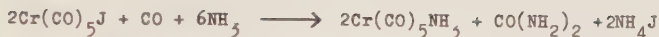
Bei der Umsetzung von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}$ mit flüssigem NH_3 bei -70° findet zunächst CO-Substitution durch NH_3 statt:



Anschließend reduziert das hierbei eliminierte CO noch nicht umgesetztes $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}$ zu $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NH}_3$, wobei es selbst zu Harnstoff

9) H. Behrens und D. Herrmann, Z. anorg. allg. Chem. 351, 225 (1967).

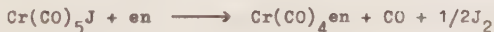
oxydiert wird:



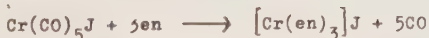
Somit erhält man ein Gemisch aus $[\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{NH}_3)_4]\text{J}$, $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NH}_3$, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ und NH_4J , das durch organische Lösungsmittel ohne weiteres in die einzelnen Komponenten getrennt werden kann.

Mit dem rosaroten $[\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{NH}_3)_4]\text{J}$ konnte der erste kationische CO-Komplex mit einwertigem Chrom dargestellt werden. Dieser setzt sich bei 60° mit KCN in flüssigem NH_3 zu $\text{K}[\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{NH}_3)_2(\text{CN})_2]$ um, womit erstmalig auch ein anionischer CO-Komplex des einwertigen Chroms zugänglich gemacht werden konnte.

Im Gegensatz zu den Umsetzungen mit flüssigem NH_3 setzt sich $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}$ mit Äthylendiamin(en) zum größten Teil im Sinne der Redox-Gleichung



um, d.h. es erfolgt unter homolytischer Spaltung der Cr-J-Bindung Oxydation zu elementarem Jod unter gleichzeitiger Bildung von $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{en}$ als Reduktionsprodukt. In einer Nebenreaktion (ca. 10 %) erfolgt jedoch gleichzeitig, wie mit flüssigem NH_3 , heterolytische Abspaltung des Jods als J^- und CO-Substitution durch en:



Wesentlich übersichtlicher reagiert $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}$ mit aliphatischen und aromatischen Aminen, wie Methylamin, Äthylamin, Anilin, sowie Pyridin(pyr) und Triphenylphosphin, da hierbei gemäß



die Cr-J-Bindung ausschließlich homolytisch gespalten wird, wobei neben elementarem Jod stets nur die betreffenden diamagnetischen Pentacarbonyl-chrom(0)-Verbindungen gebildet werden.

Die Umsetzungen von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}$ mit den Heterocyclen Bipyridyl(2,2') (bipy) und 1,10-Phenanthrolin(phen) verlaufen grundsätzlich analog, allerdings wird hierbei infolge der Zweizähnigkeit der Liganden nicht nur das Jod, sondern zusätzlich auch noch eine CO-Gruppe substituiert:



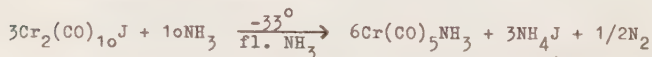
(D = bipy, phen)

Während bei den Reaktionen des $\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{J}$ mit bipy, phen und Bis(diphenylphosphin)methan(DP) wie bei $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}$ unter Freisetzung von 2 Mol CO und Bildung von elementarem Jod die betreffenden Tetracarbonylderivate des $\text{Cr}(\text{CO})_6$ entstehen,



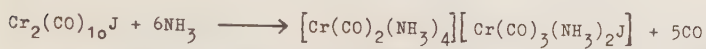
(D = bipy, phen, DP)

verläuft die Umsetzung mit flüssigem NH_3 grundsätzlich andersartig. Führt man solche Versuche nämlich beim Siedepunkt des NH_3 (-33°) durch, so erfolgt Reduktion zu $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NH}_3$ und Oxidation des NH_3 zu elementarem N_2 :



Bringt man dagegen $\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{J}$ mit flüssigem NH_3 im Einschlußrohr bei Raumtemperatur zur Umsetzung, so wird zwar auch hier die Hauptmenge des $\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{J}$, wie oben beschrieben, unter N_2 -Entwicklung zu $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NH}_3$ umgesetzt. Gleichzeitig findet jedoch

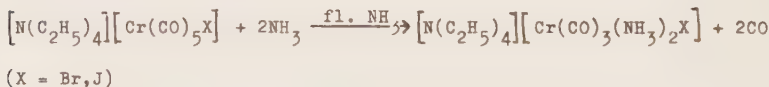
in einer Nebenreaktion (ca. 7 %) auch CO-Substitution durch NH_3 statt, wobei gemäß



Tetrammin-dicarbonyl-chrom(+I)-jodo-diammin-tricarbonyl-chromat(0)
entsteht.

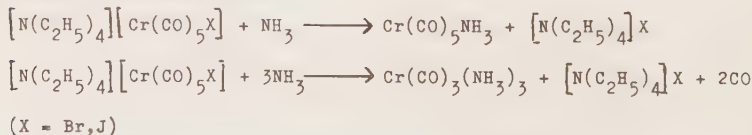
A) Über das Verhalten von $[N(C_2H_5)_4][Cr(CO)_5Br]$ und $[N(C_2H_5)_4][Cr(CO)_5J]$
gegenüber verschiedenen Liganden.

Nachdem es in den letzten Jahren gelungen war, die Neutral- und Anion-Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung $Cr(CO)_5J^{1)}$, $[Cr(CO)_5X]^-$ ($X = Cl, Br, J$)^{1,4,5)}, $Cr_2(CO)_{10}J^{2)}$ und $[Cr_2(CO)_{10}J]^{-3)}$ darzustellen, lag die Frage nahe, ob in diesen Verbindungen eine oder mehrere CO-Gruppen durch andere Liganden substituiert werden können, zumal ja die Existenz des $[Cr(CO)_3(NH_3)_2J]^-$ -Anions, das sich vom $[Cr(CO)_5J]^-$ -Anion durch Ersatz von 2 CO-Gruppen durch 2 NH_3 -Moleküle ableitet, im Rahmen der oben beschriebenen Untersuchungen bereits nachgewiesen werden konnte. Es wurde daher zunächst versucht $[N(C_2H_5)_4][Cr(CO)_5X]$ ($X = Br, J$) mit flüssigem NH_3 bei 20°, 60° bzw. 120° gemäß



umzusetzen.

Es zeigte sich jedoch, daß bei diesen Reaktionen nicht die NH_3 -substituierten Anionen $[Cr(CO)_{5-n}(NH_3)_nX]^-$ ($n = 1, 2, 3$), sondern in allen Fällen unter Abspaltung der Tetraäthylammoniumhalogenide im Sinne der Gleichungen



die substituierten Chromcarbonyle $Cr(CO)_3(NH_3)_3$ und $Cr(CO)_5NH_3$ entstehen.

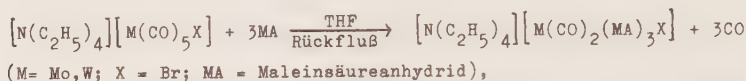
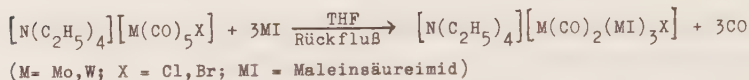
Die Bildung von $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)_2$ konnte dagegen in keinem Fall beobachtet werden.

Zum Nachweis des Reaktionsverlaufes werden die Tetraäthylammoniumhalogenide $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]^+\text{J}^-$ bzw. $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]^+\text{Br}^-$ in wässrigem Ammoniak gelöst und anschließend die beiden zurückbleibenden gelben, diamagnetischen Verbindungen $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NH}_3$ und $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$, die schon früher auf anderen Wegen dargestellt werden konnten^{10,11)}, durch ihre verschiedene Löslichkeit in Aceton voneinander getrennt.

Zu ähnlichen Ergebnissen kamen kürzlich auch H.D. Murdoch und Mitarb.¹²⁻¹⁴⁾ als sie $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{M}(\text{CO})_5\text{X}]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) mit Isonitrilen¹²⁾, bipy und phen¹³⁾ und speziell $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{Mo}(\text{CO})_5\text{J}]$ mit Aminen und Hydrazinen¹⁴⁾ (Piperidin, pyr, en, Tetramethyläthylendiamin, Piperazin, NH_3 , $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}-\text{NH}_2$) umsetzten. Auch hier wird nämlich in allen Fällen $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]^+\text{X}^-$ eliminiert; lediglich bei den Reaktionen von $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{W}(\text{CO})_5\text{Cl}]$ mit Cyclohexylisonitril bzw. Phenylisonitril gelang es, die beiden Zwischenverbindungen $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{W}(\text{CO})_4(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NC})\text{Cl}]$ und $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{W}(\text{CO})_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{NC})_2\text{Cl}]$ abzufangen¹²⁾.

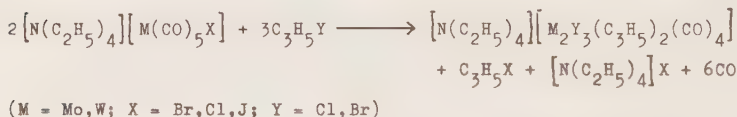
-
- 10) W. Hieber, W. Abeck und H.K. Platzer, Z. anorg. allg. Chem. 280, 252 (1955).
- 11) H. Behrens und W. Klek, Z. anorg. allg. Chem. 292, 151 (1957).
- 12) H.D. Murdoch u. R. Henzi, J. Organometal. Chem. 5, 166 (1966).
- 13) H.D. Murdoch, R. Henzi und F. Calderazzo, J. Organometal. Chem. 7, 441 (1967).
- 14) H.D. Murdoch und R. Henzi, J. Organometal. Chem. 5, 463 (1966).

Bemerkenswerterweise wird kein $[N(C_2H_5)_4]X$ abgespalten, wenn man als Liganden Maleinsäureimid bzw. Maleinsäureanhydrid einsetzt¹³⁾,



da bei diesen Versuchen ausschließlich CO-Substitution erfolgt.

Völlig andersartig gebaute Verbindungen erhält man dagegen, wenn man $[N(C_2H_5)_4][M(CO)_5X]$ (M = Mo, W; X = Cl, Br, J) mit Allylchlorid bzw. Allylbromid umsetzt:



Wie H.D. Murdoch¹⁵⁾ zeigte, wird das ursprünglich im $[M(CO)_5X]^-$ -Anion enthaltene Halogen unter Dimerisierung des Moleküls durch insgesamt 3 Halogenatome aus dem Allylhalogenid ersetzt, wobei eine 3-fache Halogenbrücke entsteht. Das insgesamt einfach negativ aufgeladene dimere Anion enthält außerdem noch 4 CO-Moleküle und 2 Allyl-Kationen als Liganden.

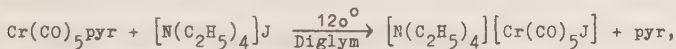
15) H.D. Murdoch, J. Organometal. Chem. 4, 119 (1965).

B) Über das Verhalten verschiedener Substitutionsverbindungen des



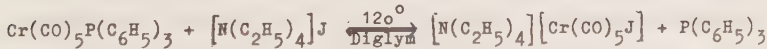
Nachdem es im Falle des $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}]^-$ -Anions nicht möglich war, durch CO-Substitution Anionen der Zusammensetzung $[\text{Cr}(\text{CO})_4\text{LJ}]^-$, $[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{L}_2\text{J}]^-$ oder $[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{DJ}]^-$ (L = einzähniger, D = zweizähniger Ligand) darzustellen, wurde schließlich auch versucht, derartige Verbindungen aus den entsprechenden Substitutionsderivaten des $\text{Cr}(\text{CO})_6$, z.B. $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{pyr}$, $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{pyr}_2$, $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{phen}$ und $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{NH}_3\text{phen}$, mit $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{J}$ zu gewinnen.

Bei den zunächst mit $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{pyr}$ und $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{J}$ in Diglym bei 120° durchgeführten Versuchen erfolgt jedoch kein Ersatz von CO-Gruppen durch J^- , vielmehr erhält man unter Substitution des Pyridins das sehr beständige $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}]$,



das analytisch und IR-spektroskopisch mit der aus $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{J}$ dargestellten Verbindung identisch ist⁵⁾.

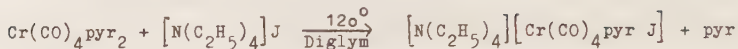
In der gleichen Weise wie $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{pyr}$ setzt sich auch $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ mit $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{J}$ in Diglym bei 120° zum $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}]$ um:



Allerdings verläuft in diesem Falle die Bildung des $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}]$ nicht quantitativ, da das freigesetzte $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ in Diglym besser löslich ist als $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{J}$ und es daher zu einer Gleichgewichtseinstellung zwischen den Ausgangs- und den Endprodukten kommt.

Führt man die gleiche Umsetzung mit $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{pyr}_2$ anstelle von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{pyr}$

aus, so sollte man erwarten, daß gemäß



$[\text{Cr}(\text{CO})_4\text{pyr J}]^-$ gebildet wird. Es zeigt sich jedoch, daß unter den genannten Reaktionsbedingungen neben unlöslichen grünen Zersetzungsprodukten wiederum das besonders stabile $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}]$ entsteht.

Die mit $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{phen}$ und $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{J}$ im Temperaturbereich von $120 - 200^\circ$ durchgeführten Versuche schlugen ebenfalls fehl, da hierbei schwarze, kristalline, jodhaltige, in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlösliche Verbindungen entstehen, die kein CO mehr enthalten und deshalb nicht näher untersucht wurden. Auch die bei niedrigeren Reaktionstemperaturen durchgeführten Umsetzungen führten zu keinem Erfolg, da bei 60° keinerlei Reaktion stattfindet und bei 120° nur geringe Anteile der oben erwähnten CO-freien Verbindung entstehen. Jedenfalls war es in keinem Falle möglich, die Versuche so zu lenken, daß unter Entbindung von 1 Mol CO/Mol $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{phen}$ das gewünschte Anion $[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{phen J}]$ gebildet wird.

Keine Reaktion beobachtet man hingegen bei der Umsetzung von $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{NH}_3\text{phen}$ mit $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{J}$ in Diglym bei 100° .

Bekanntlich unterscheidet sich die Chemie des Molybdäns und Wolframs als Folge der Lanthanidenkontraktion häufig von der Chemie des Chroms. So ist es auch erklärlich, daß sich $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{phen}$ gegenüber $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{J}$ völlig anders verhält als $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{phen}$. Setzt man nämlich die Molybdänverbindung mit $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{J}$ in einem Schlenkrohr bei 150° in Diglym 4 Stunden lang um, so erfolgt im Gegensatz zur Chromverbindung nur eine partielle Freisetzung von CO, wobei eine luftempfindliche, dunkelviolette, mikrokristalline, ionogene Verbindung der Zusammensetzung

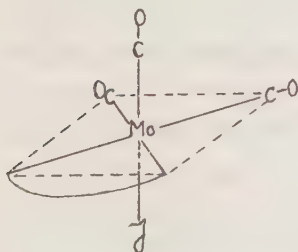
$[N(C_2H_5)_4][Mo(CO)_3phen J]$ entsteht:



Die diamagnetische, in unpolaren Lösungsmitteln unlösliche, in polaren Solventien dagegen unter Zersetzung lösliche Verbindung zeigt in Aceton zunächst eine für einen 1 : 1 Elektrolyten zu erwartende Leitfähigkeit, die jedoch infolge Abspaltung von $[N(C_2H_5)_4]J$ sehr schnell ansteigt.

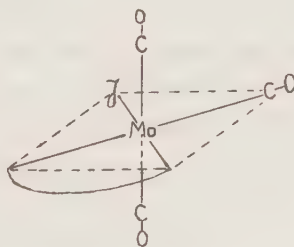
Ein Hinweis darauf, daß bei der Umsetzung von $Mo(CO)_4phen$ mit $[N(C_2H_5)_4]J$ tatsächlich das Anion $[Mo(CO)_3phen J]^-$ gebildet wird, das sich vom $[Mo(CO)_5J]^-$ -Anion durch Ersatz von 2 CO-Gruppen durch phen ableitet, konnte durch das IR-Spektrum erbracht werden. Wegen der extremen Zersetzlichkeit der Verbindung in den in Frage kommenden Lösungsmitteln konnte allerdings nur ein Fest- bzw. Suspensionspektrum (KBr bzw. Nujol) aufgenommen werden.

Für das $[Mo(CO)_3phen J]^-$ -Anion stehen grundsätzlich 2 Strukturmodelle zur Diskussion, da die CO-Gruppen in cis- oder trans-Stellung um das Zentralatom (Mo) angeordnet sein können:



cis-Form

Punktgruppe C_s



trans-Form

Punktgruppe C_s

Abb. 1

Infolge der ungleichen Liganden phen und J sind in beiden Fällen (C_s -Symmetrie) grundsätzlich 3 CO-Absorptionen zu erwarten, da die E-Schwingung wegen der Symmetrierniedrigung aufspaltet. Die beiden Modelle sollten sich jedoch durch Lage und Intensität der CO-Banden unterscheiden lassen¹⁶⁾. Während bei den trans-Isomeren etwa drei gleichstarke Absorptionen zu erwarten sind, dürfte im Spektrum des cis-Isomeren eine kurzwellige Bande schwacher bis mittlerer und eine sehr starke und breite Absorption erscheinen, die gegebenenfalls geringsfügig aufgespalten ist. Da, wie betont, kein Spektrum in Lösung aufgenommen werden konnte, läßt sich keine endgültige Entscheidung zugunsten der einen oder anderen Form treffen. Aus der langwelligen Lage der CO-Banden (1988 m-st, 1775 m-st, sch und 1750 sst cm^{-1} ; fest/KBr) läßt sich jedoch folgern, daß es sich um eine anionische Tricarbonylverbindung handelt.

Bemerkenswerterweise nimmt die Umsetzung von $Mo(CO)_4phen$ mit $[N(C_2H_5)_4]J$ bei 150° nach längeren Reaktionszeiten einen gänzlich anderen Verlauf, wobei zur Bestimmung des freigesetzten CO in Einschlußrohren gearbeitet wurde. Nach 60 Stunden kristallisiert nämlich eine schwarze Verbindung der analytischen Zusammensetzung $Mo(CO)_2phen J$ aus (Ausbeute: ca. 25 %), die, wie später noch gezeigt wird, dimer gebaut ist, wobei die Verknüpfung der beiden Metallatome über 2 Jodbrücken erfolgt. Wenn auch der Reaktionsmechanismus dieser Umsetzung, nämlich die Oxydation des $[Mo(CO)_3phen J]^-$ -Anions zum $[Mo(CO)_2phen J]_2$ bis jetzt noch nicht geklärt werden konnte, so steht es außer Zweifel, daß die Verbindung identisch ist mit derjenigen, die man aus $Mo(CO)_4phen$ und Jod (siehe nächster Abschnitt) bei 150° in Benzol erhält. Das Vorliegen einer Dicarbonylverbindung konnte außer durch das IR-Spektrum auch durch die entbundene CO-Menge bewiesen werden, die ziemlich genau 2 Mol CO/Mol $Mo(CO)_4phen$ beträgt.

16) F.A. Cotton, Inorg. Chem. 3, 702 (1964).

C) Oxydation von $M(CO)_4bipy$ und $M(CO)_4phen$ ($M = Mo, W$) mit Jod.

In der letzten Zeit haben sich verschiedene Autoren mit der Oxydation substituierter Carbonyle der VI. Nebengruppe durch Jod und Brom beschäftigt, wofür insbesondere die Tetra- bzw. Dicarbonylverbindungen mit den Liganden Bipyridyl(2,2')($bipy$)^{17,18}, 1,10-Phenanthrolin($phen$)¹⁸, 1,2-Bis(diphenylphosphin)äthan(DP)¹⁹, o-Phenylenbis(dimethylarsin)(DA)²⁰⁻²² und 2,5-Dithiohexan(DTH)²³ herangezogen wurden.

Führt man diese Reaktionen unter milden Bedingungen aus, so entstehen bei den Tetracarbonylverbindungen Verbindungstypen, in denen die Metalle die Oxydationsstufe +II einnehmen und in denen eine etwas ungewöhnliche stereochemische Anordnung vorliegt. So konnten bei den Umsetzungen von $M(CO)_4D$ ($M = Mo, W$; $D = DP, DA, DTH$) mit 2 Äquivalenten Brom bzw. Jod(X) die 7-fach koordinierten, monomeren diamagnetischen Komplexe $M(CO)_3DX_2$ unter Freisetzung von 1 Mol CO gewonnen werden. Schärfere Reaktionsbedingungen (siedendes CCl_4 bzw. $CHCl_3$) setzen dagegen bei der Tetracarbonylarsinverbindung $Mo(CO)_4DA$ nicht nur eine,

17) M.H.B. Stiddard, J. chem. Soc. [London] 1962, 4712.

18) H. Behrens und J. Rosenfelder, Z. anorg. allg. Chem. 352, 61 (1967).

19) J. Lewis und R. Whyman, J. chem. Soc. [London] 1965, 5486.

20) H.L. Nigam, R.S. Nyholm und M.H.B. Stiddard, J. chem. Soc. [London] 1960, 1806.

21) J. Lewis, R.S. Nyholm, C.S. Pande und M.H.B. Stiddard, J. chem. Soc. [London] 1963, 3600.

22) J. Lewis, R.S. Nyholm, C.S. Pande, S.S. Sanhu und M.H.B. Stiddard, J. chem. Soc. [London] 1964, 3009.

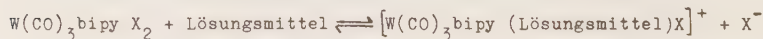
23) H.C.E. Mannerskantz und G. Wilkinson, J. chem. Soc. [London] 1962, 4474.

sondern zwei CO-Gruppen unter Bildung von $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{DA})\text{J}_2$ bzw. $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{DA})\text{J}_3$ in Freiheit. Die analoge Umsetzung der cis-Dicarbonylverbindungen $\text{M}(\text{CO})_2(\text{DA})_2$ ($\text{M} = \text{Cr}^{22}$, Mo , $\text{W}^{20,21}$) und $\text{M}(\text{CO})_2\text{D}_2$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{D} = \text{bipy}$, phen)¹⁸ mit Jod führt bei milden Bedingungen zu den ebenfalls 7-fach koordinierten Typen $[\text{M}(\text{CO})_2\text{D}_2\text{J}]\text{J}$ bzw. deren Polyhalogeniden $[\text{M}(\text{CO})_2\text{D}_2\text{J}]\text{J}_3$, die sich charakteristischerweise als Elektrolyte erweisen.

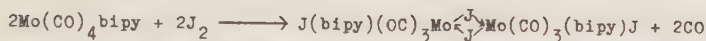
Von den Diarsinkomplexen sind auch die entsprechenden Bromverbindungen $[\text{M}(\text{CO})_2(\text{DA})_2\text{Br}]\text{Br}$ bzw. $[\text{M}(\text{CO})_2(\text{DA})_2\text{Br}]\text{Br}_3$ bekannt²⁰⁻²².

Zu völlig anderen Ergebnissen führt dagegen die Umsetzung von $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{DP})_2$ und $\text{W}(\text{CO})_2(\text{DP})_2$ mit 3 Äquivalenten Jod¹⁹. Dabei entstehen Komplexe der analytischen Zusammensetzung $[\text{M}(\text{CO})_2(\text{DP})_2]\text{J}_3$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$), deren ionogene Struktur durch den Paramagnetismus ($\mu_{\text{eff}} = 1,66 \text{ BM}$; ein ungepaartes Elektron entsprechend M^{+I}), durch Leitfähigkeitsmessungen und die Austauschbarkeit des J_3^- -Ion gegen Perchlorat zu $[\text{M}(\text{CO})_2(\text{DP})_2]\text{ClO}_4$ erhärtet wird.

Neben den bereits beschriebenen Oxydationsversuchen an $\text{M}(\text{CO})_4\text{DA}$, $\text{M}(\text{CO})_4\text{DP}$ und $\text{M}(\text{CO})_4\text{DTH}$ wurden auch die bipy-Komplexe $\text{M}(\text{CO})_4\text{bipy}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) mit Brom und Jod oxydiert¹⁷, wobei im Falle des $\text{W}(\text{CO})_4\text{bipy}$ unter Entwicklung von 1 Mol CO die diamagnetischen Verbindungen der Bruttozusammensetzung $\text{W}(\text{CO})_3\text{bipy} \cdot \text{X}_2$ entstehen. Auch hier wird wieder 7-fach koordiniertes zweiwertiges Wolfram angenommen; genaue Strukturuntersuchungen liegen jedoch nicht vor. Überraschenderweise verhält sich dieser Komplex in Nitrobenzol oder Nitromethan gelöst zunächst als Nichtelektrolyt, nach kurzer Zeit steigen die Leitfähigkeitswerte jedoch stark an, was von dem Autor durch folgendes Gleichgewicht erklärt wird:



Im Gegensatz hierzu bildet sich bei der Oxydation von $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{bipy}$ mit Jod gemäß



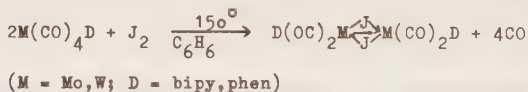
ein zweikerniger Komplex mit zwei Jodbrücken zwischen den beiden Molybdänatomen, was vor allem aus den gegenüber der einkernigen Bromverbindung $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipy Br}_2$ unterschiedlichen IR-Absorptionen gefolgert werden kann. In diesem Komplex muß das bipy zur Aufrechterhaltung der Koordinationszahl 7 als einzähniger Ligand fungieren.

Die folgenden Untersuchungen haben das Ziel Halogeno-carbonyl-bipyridyl(2,2') - bzw. Halogeno-carbonyl-1,10-phenanthrolin-Komplexe des Molybdäns und Wolframs mit einwertigen Metall zugänglich zu machen.

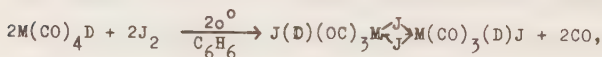
Hierbei zeigte sich zunächst, daß bei der Umsetzung von $\text{M}(\text{CO})_4\text{bipy}$ bzw. $\text{M}(\text{CO})_4\text{phen}$ mit der halben Menge Jod (Molverhältnis 2 : 1) bei Raumtemperatur nur die Hälfte der eingesetzten Verbindungen zu den oben beschriebenen Komplexen oxydiert wird, während die andere Hälfte unverändert zurückbleibt. Führt man dagegen die gleiche Reaktion bei 150° in Einschlußrohren und in Benzol als Lösungsmittel durch, so erhält man nach einigen Stunden in quantitativer Ausbeute einheitliche, dunkelbraune bis schwarze, mikrokristalline Verbindungen, die in allen Lösungsmitteln praktisch unlöslich sind. Aufgrund der durchgeführten Analysen und des bei der Reaktion freigesetzten CO (2 Mol/Mol $\text{M}(\text{CO})_4\text{D}$) kann auf Verbindungen der Bruttozusammensetzung $\text{M}(\text{CO})_2\text{DJ}$ geschlossen werden, die die entsprechenden Metalle in der Oxydationsstufe +I enthalten. Eine Verbindung dieses Typs, $\text{Mo}(\text{CO})_2\text{phen J}$, konnte, wie bereits beschrieben wurde, auch bei der Umsetzung von $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{phen}$ mit $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{J}$ bei 150° in Diglym gewonnen werden.

Da in der VI. Nebengruppe unseres Wissens jedoch keine pentakoordinierten Komplexe bekannt sind, erscheint es unwahrscheinlich, daß diese

neu dargestellten diamagnetischen Verbindungen monomer gebaut sind, da sie dann paramagnetisch sein müßten. Nachdem die IR-Spektren, wie später noch ausführlich diskutiert wird, im Gegensatz zu den für die monomeren Dicarbonylverbindungen zu erwartenden 1 oder 2 CO-Absorptionen, 3 (bei D = bipy) bzw. 4 (bei D = phen) Banden im Bereich endständiger CO-Gruppen aufweisen, dürfte an der dimeren Struktur im Sinne des Formelbildes $D(OC)_2 \overset{\text{J}}{\underset{\text{J}}{\text{M}}} M(CO)_2 D$ kein Zweifel bestehen, d.h. die Metalle sind jeweils über 2 Jodbrücken miteinander verknüpft. Hiermit läßt sich auch der gefundene Diamagnetismus ohne weiteres in Einklang bringen, da sich die ungepaarten Elektronen (pro Mo(+I) bzw. W(+I) je 1 ungepaartes Elektron) durch eine Metall-Metall-Wechselwirkung kompensieren können. Allerdings ist es wegen der Schwerlöslichkeit aller Verbindungen nicht möglich, die direkte Bestätigung für den dimeren Bau durch Molekulargewichtsbestimmungen zu erhalten. Aus dem gleichen Grunde konnten auch Leitfähigkeitsmessungen nicht durchgeführt werden. Aufgrund dieser Tatsachen lassen sich die Oxydationsreaktionen der Tetracarbonylverbindungen $M(CO)_4 D$ mit Jod wie folgt formulieren:

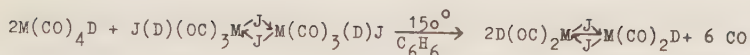


Diese Bruttogleichung gibt den tatsächlichen Reaktionsverlauf jedoch nicht richtig wieder. Vielmehr reagiert bei Raumtemperatur, wie bereits dargelegt, zunächst die Hälfte des eingesetzten $M(CO)_4 D$ mit Jod zu den von M.H.B. Stiddard beschriebenen Verbindungstypen¹⁷⁾,



so daß die nunmehr jodfreie Reaktionslösung 2 Mol $M(CO)_4 D$ und 1 Mol $[M(CO)_3 DJ_2]_2$ enthält. Diese beiden Verbindungen reagieren dann bei

150° gemäß



weiter.

Der Beweis für diese Symproportionierungsreaktionen konnte durch besondere Versuche erbracht werden, in denen jeweils 2 Mol $\text{M}(\text{CO})_4\text{D}$ und 1 Mol $[\text{M}(\text{CO})_3\text{DJ}_2]_2$ unter den oben genannten Bedingungen zur Umsetzung gebracht wurden. Unter Eliminierung von genau 3 Mol $\text{CO}/\text{Mol } \text{M}(\text{CO})_4\text{D}$ entstehen hierbei die gleichen Verbindungen, wie bei den Reaktionen von $\text{M}(\text{CO})_4\text{D}$ mit Jod im Verhältnis 2 : 1 bei 150°.

Für diese Versuche war es notwendig, die erstmals von M.H.B. Stiddard¹⁷⁾ aus $\text{M}(\text{CO})_4\text{bipy}$ und Jod synthetisierten Verbindungen $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipy J}_2]_2$ und $[\text{W}(\text{CO})_3\text{bipy J}_2]_2$, nochmals darzustellen und IR-spektroskopisch zu vergleichen, sowie auch die noch nicht in der Literatur beschriebenen 1,10-Phenanthrolin-Verbindungen zugänglich zu machen. Hierbei wurde im Gegensatz zu früheren Versuchen, bei denen Chloroform als Lösungsmittel diente, Benzol verwendet. Alle auf diese Weise dargestellten Verbindungen $[\text{M}(\text{CO})_3\text{DJ}_2]_2$ (M = Mo, W; D = bipy, phen) zeigen das gleiche IR-Spektrum, wie es von M.H.B. Stiddard¹⁷⁾ für die Molybdänverbindung $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipy J}_2]_2$ vermessen worden ist. Somit sind auch die phen-Derivate $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{phen J}_2]_2$ und $[\text{W}(\text{CO})_3\text{phen J}_2]_2$ dimer zu formulieren. Dagegen erweisen sich die von dem genannten Autor angegebenen CO-Absorptionen für das monomer formulierte $[\text{W}(\text{CO})_3\text{bipy J}_2]$ als nicht reproduzierbar. Vielmehr zeigt das IR-Spektrum dieser Wolframverbindung, unabhängig davon, ob sie in Benzol oder in CHCl_3 als Lösungsmittel dargestellt wird, die gleiche Anzahl von CO-Valenzschwingungen wie alle übrigen beschriebenen Verbindungen der Zusammensetzung $[\text{M}(\text{CO})_3\text{DJ}_2]_2$ (M = Mo, W; D = bipy, phen).

Die neu dargestellten diamagnetischen Komplexe $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{phen J}_2]_2$ und $[\text{W}(\text{CO})_3\text{phen J}_2]_2$ zeigen ähnliche Eigenschaften wie die entsprechenden bipy-Verbindungen. Vom $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipy J}_2]_2$, das in THF, Aceton und CH_2Cl_2 leicht, in Benzol löslich und in Petroläther unlöslich ist, nimmt die Löslichkeit über das $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{phen J}_2]_2$ und das $[\text{W}(\text{CO})_3\text{bipy J}_2]_2$ zum $[\text{W}(\text{CO})_3\text{phen J}_2]_2$ hin stetig ab. Alle 4 Verbindungen erweisen sich in Aceton und Nitrobenzol zunächst als nichtleitend, die Leitfähigkeit steigt aber wegen Zersetzung sehr schnell an, so daß präzise Messungen nicht möglich sind.

Bemerkenswerterweise ist es in der letzten Zeit gelungen, einen weiteren Weg für die Darstellung der neuen Verbindungstypen $[\text{M}(\text{CO})_2\text{DJ}]_2$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{D} = \text{bipy}, \text{phen}$) zu finden. So konnten H. Behrens und G. Lehnert²⁴⁾ kürzlich durch Umsetzung von $\text{C}_7\text{H}_8\text{M}(\text{CO})_3$ ²⁵⁾ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{C}_7\text{H}_8 =$ Cycloheptatrien) mit bipy bzw. phen bei 60° in Benzol bzw. Cyclohexan die dimeren Tricarbonylverbindungen $\text{D}(\text{OC})_2\text{M} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \end{smallmatrix} \text{M}(\text{CO})_2\text{D}$ ($\text{D} = \text{bipy}, \text{phen}$) synthetisieren. Damit wurde neben den bereits bekannten Kohlenoxid-bipyridyl(2,2')-metall- bzw. Kohlenoxid-1,10-phenanthrolin-metall-Komplexen $\text{M}(\text{CO})_4\text{D}$ und $\text{M}(\text{CO})_2\text{D}_2$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{D} = \text{bipy}, \text{phen}$) ein völlig andersartiger Typ dieser Verbindungsklasse erhalten, in dem die beiden Metallatome über 2 CO-Brücken miteinander verknüpft sind.

Setzt man diese Komplexe mit Jod im Molverhältnis 1 : 1 in THF bzw. C_6H_6 bei 140° um, so erhält man nach 3-tägiger Reaktionsdauer im Sinne der Gleichung



ebenfalls die beschriebenen Dicarbonylkomplexe der Zusammensetzung $[\text{M}(\text{CO})_2\text{DJ}]_2$. Diese Umsetzungen sind, wie speziell aus den IR-Spektren eindeutig hervorgeht, dadurch charakterisiert, daß die CO-Brücken

24) H. Behrens und G. Lehnert, unveröffentlichte Versuche

25) E.W. Abel, M.A. Bennet, R. Burton u. G. Wilkinson, J. chem. Soc. [London]

in der Ausgangsverbindung jeweils durch Jodatome ersetzt werden.

Abschließend sei noch erwähnt, daß von H.C.E. Mannerskantz und G. Wilkinson²³⁾ eine Verbindung der Zusammensetzung

$[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{DTH})\text{J}]_2$ (DTH = $\text{H}_3\text{C}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_3$) beschrieben worden ist, die den von uns erstmalig dargestellten Verbindungen $[\text{M}(\text{CO})_2\text{DJ}]_2$ (M = Mo, W; D = bipy, phen) vergleichbar ist.

IR-Spektren von $[M(CO)_2DJ]_2$ ($M = Mo, W$; $D = bipy, phen$).

Die IR-Spektren der Verbindungen des Typs $D(OC)_2M \overset{J}{\longleftrightarrow} M(CO)_2D$ ($M = Mo, W$; $D = bipy, phen$) zeigen im Bereich endständiger CO-Gruppen 3 ($D = bipy$) bzw. 4 ($D = phen$) intensive Absorptionsmaxima (Tab. 1). Während bei den phen-Komplexen die langwelligste CO-Absorption in zwei Banden aufgespalten ist, besitzen diese Banden bei den bipy-Verbindungen die gleiche Frequenz, was sich u.a. auch in der erhöhten Intensität dieser Absorption bemerkbar macht. Diese Tatsachen weisen eindeutig darauf hin, daß die Verbindungen dimer vorliegen und trans-Isomere ausscheiden, denn eine D_{2h} - oder C_{2i} -Struktur fordert jeweils nur 2 IR-aktive (C-O)-Banden (B_{1u} und B_{3u} bzw. 2 A_u). Auf Grund des Spektrums kommen jedoch sowohl gemischte cis-trans- als auch all-cis-Isomere mit zwei gemeinsamen Jodbrücken in Frage, die sich voneinander nicht unterscheiden lassen.

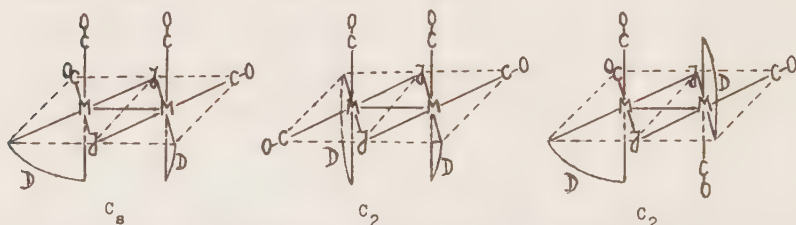


Abb.2: Strukturvorschläge für Verbindungen des Typs $[M(CO)_2DJ]_2$ ($M = Mo, W$; $D = bipy, phen$).

Besonders sei noch auf die in Tab. 1 angegebenen $\chi(C-H)$ -out of plane Deformationsschwingungen hingewiesen, die für die bipy- und phen-Liganden charakteristisch sind. Bei den phen-Komplexen erscheint die $\chi(C-H)$ des carbocyclischen Ringes bei kürzeren Wellen als diejenige

des heterocyclischen, welche für die 2 identischen Gruppen von 3 H-Atomen verantwortlich ist. Diese Beobachtung steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen, die auch schon von anderen Autoren festgestellt worden sind²⁶⁾.

Tab.1: $\nu(\text{C-O})$ -, $\nu(\text{C-H})$ - und $\delta(\text{M-C-O})$ -Absorptionsbanden (in cm^{-1})
von Verbindungen des Typs $[\text{M}(\text{CO})_2\text{DJ}]_2$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{D} = \text{bipy}, \text{phen}$).

Verbindung	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{C-H})$	$\delta(\text{M-C-O})^*$	Phase
$[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{bipy J}]_2$	1967 m-st 1908,5 st 1846 sst	772 m	572 m	fest/KBr
$[\text{W}(\text{CO})_2\text{bipy J}]_2$	1954,5 m-st 1887 st 1826 sst	771 st		fest/KBr
$[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{phen J}]_2$	1965,5 m-st 1906,5 st 1858 st 1846 sst			Nujol
	1966 m-st 1906,5 st 1858 st 1847 sst	850 m 724 m		fest/KBr
$[\text{W}(\text{CO})_2\text{phen J}]_2$	1953,5 m 1883 st 1838 st 1823,5st	849 m 722 m	573 m	fest/KBr

* Zu erwarten sind $8\delta(\text{M-C-O})$ -Deformationsschwingungen.

26) Vgl. auch A.A. Schilt und R.C. Taylor, J. inorg. nucl. Chem. 9.

211 (1959)

Infolge der größeren Masse des Wolframs sind die $\nu(\text{C-O})$ - und $\nu(\text{C-H})$ -Maxima in den $[\text{W}(\text{CO})_2\text{DJ}]_2$ -Verbindungen gegenüber denjenigen bei den Molybdänverbindungen geringfügig nach langen Wellen verschoben.

IR-Spektren von $[\text{M}(\text{CO})_3\text{phen J}_2]_2$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$).

Da in den IR-Spektren der Verbindungen $\text{J}(\text{phen})(\text{OC})_3\text{M} \text{---} \text{J} \text{---} \text{M}(\text{CO})_3(\text{phen})\text{J}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) jeweils 5 Absorptionsmaxima (Lsg. in CHCl_3 , vgl. Tab.2) im Bereich endständiger CO-Moleküle auftreten, sind diese in jedem Falle dimer zu formulieren. Würde man in den monomeren Einheiten $\text{M}(\text{CO})_3\text{phen J}_2$ niedrigste Symmetrie annehmen, wären nämlich insgesamt nur 3 Banden zu erwarten. Von den vielen Anordnungsmöglichkeiten der Liganden um die beiden Metallatome (jeweils 2 Mo bzw. W-Atome), die durch zwei Jodbrücken miteinander verknüpft sind, scheiden auf jeden Fall solche aus, die ein Inversionszentrum aufweisen (Punktgruppe C_1).

Unter anderem kommt ein solches Strukturmodell in Frage, in dem sämtliche CO-Gruppen zueinander cis-Position einnehmen, jedoch kann auch eine trans-Stellung der CO-Moleküle nicht ausgeschlossen werden.

Die beiden langwelligen Banden mittlerer Intensität zwischen 700 und 850 cm^{-1} entsprechen den $\nu(\text{C-H})$ -out of plane Deformationsschwingungen des heterocyclischen (niedrigere Frequenz) bzw. des carbocyclischen (höhere Frequenz) Ringes im phen-Liganden.

Im Gegensatz zu M.H.B. Stiddard¹⁷⁾ finden wir auch im IR-Spektrum (Lsg. in CHCl_3) des $[\text{W}(\text{CO})_3\text{bipy J}_2]_2$ fünf Absorptionsbanden, so daß diese Verbindung in Abweichung zu früheren Ergebnissen dimer vorliegen muß. In Tab. 2 sind die Absorptionen sämtlicher bekannter bipy- und phen-Komplexe des genannten Typs miteinander verglichen.

Tab.2: IR-Absorptionsmaxima (in cm^{-1}) von Verbindungen des Typs

$[\text{M}(\text{CO})_3\text{DJ}_2]_2$ (M = Mo, W; D = bipy, phen).

Verbindung	$\nu(\text{C-O})$	$\delta(\text{C-H})$	Phase
$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{phen J}_2]_2$	2032 m		Lsg. in CHCl_3
	2025 st		
	1979 st		
	1939 sst		
	1888 s		
	2027 sch	849 } m	fest/KBr
	2018 st	846 }	
	2005 sch	722,5 m	
	1949 m		
	1917 st		
	1898 s		
$[\text{W}(\text{CO})_3\text{phen J}_2]_2$	2035 st		Lsg. in CHCl_3
	2017 m		
	1963 st-sst		
	1919 st-sst		
	1888 s		
	2043 m	846 m	fest/KBr
	2038 m	717 m	
	2023 st		
	1949 sst		
	1935 sst		
	1922,5 m		
	1888,5 st		

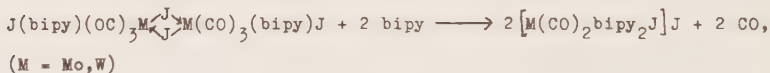
Verbindung	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{C-H})$	Phase
$[\text{Mo}(\text{CO})_3 \text{bipy J}_2]_2^*$	2043 m		Lsg. in CHCl_3
	2024 st		
	1980 st		
	1937 sst		
	1892 s		
$[\text{W}(\text{CO})_3 \text{bipy J}_2]_2$	2035 st		Lsg. in CHCl_3
	2016,5 m		
	1962 st-sst		
	1918 st-sst		
	1888 s		

* Die gemessenen Wellenzahlen stimmen weitgehend mit den von M.H.B. Stiddard berichteten überein.

D) Darstellung der ionogenen Verbindungen $[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{bipy}_2\text{J}]\text{J}$,
 $[\text{W}(\text{CO})_2\text{bipy}_2\text{J}]\text{J}$ und $[\text{W}(\text{CO})_2\text{bipy}_2\text{J}]\text{J}_3$.

Aus $[\text{M}(\text{CO})_3\text{DJ}_2]_2$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{D} = \text{bipy}, \text{phen}$) lassen sich nicht nur die Verbindungstypen $[\text{M}(\text{CO})_2\text{DJ}]_2$ mit einwertigem Metall darstellen, sondern auch die von H. Behrens und J. Rosenfelder¹⁸⁾ beschriebenen ionogenen Verbindungen $[\text{M}(\text{CO})_2\text{D}_2\text{J}]\text{J}$.

Setzt man nämlich $[\text{M}(\text{CO})_3\text{bipy}_2\text{J}_2]_2$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) mit überschüssigem bipy in Einschlußrohren bei erhöhter Temperatur um, so bilden sich unter Freisetzung von 2 Mol CO/Mol $[\text{M}(\text{CO})_3\text{bipy}_2\text{J}_2]_2$, Spaltung der Jodbrücken und Bindung eines zweiten Moleküls Bipyridyl(2,2'), die monomeren, 7-fach koordinierten, diamagnetischen Verbindungen
 $[\text{M}(\text{CO})_2\text{bipy}_2\text{J}]\text{J}$,



in denen der N-Ligand zweizähnig fungiert.

Auf diesem Wege konnte erstmals auch die Wolframverbindung $[\text{W}(\text{CO})_2\text{bipy}_2\text{J}]\text{J}$ erhalten werden, die in Aceton und CH_2Cl_2 mäßig löslich, in THF schwerlöslich und in Benzol und Petroläther unlöslich ist und die in Nitrobenzol die erwartete Leitfähigkeit aufweist.

Bemerkenswerterweise muß man im Falle der ziegelroten Wolframverbindung bei 120° arbeiten, während $[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{bipy}_2\text{J}]\text{J}$ bereits bei 60° gebildet wird.

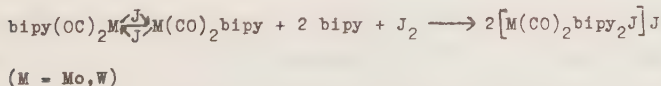
Durch Oxydation von $[\text{W}(\text{CO})_2\text{bipy}_2\text{J}]\text{J}$ mit 1 Mol Jod in Benzol bei Raumtemperatur erhält man das ebenfalls noch unbekannte, rotbraune, diamagnetische $[\text{W}(\text{CO})_2\text{bipy}_2\text{J}]\text{J}_3$, dessen Struktur den bereits früher dargestellten Polyjodidverbindungen $[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{bipy}_2\text{J}]\text{J}_3$ und $[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{phen}_2\text{J}]\text{J}_3$

entspricht¹⁸⁾. In seinen Löslichkeitseigenschaften ähnelt es dem $[W(CO)_2bipy_2J]J$.

Dieses zeigt, wie auch die schon von H. Behrens und J. Rosenfelder¹⁸⁾ beschriebenen Dicarbonylverbindungen $[Mo(CO)_2bipy_2J]J$, $[Mo(CO)_2phen_2J]J$ und $[W(CO)_2phen_2J]J$ zwei kurzwellige C-O-Absorptionen, entsprechend einer cis-Stellung der CO-Moleküle, deren Lage für die Oxydationszahl +II dieser Metalle charakteristisch ist ($\nu(C-O)$: 1934 sst, 1858 sst; $\nu(C-H)$: 778 m, 762 m; fest/KBr). Zwei weitere Banden im Bereich endständiger CO-Gruppen bei 2053 s und 1950 sch sind auf eine geringfügige Verunreinigung oder Zersetzung der Substanz zurückzuführen. Die beiden $\nu(C-H)$ - out of plane Deformationsschwingungen weisen auf eine Kopplung zwischen den bipy-Liganden hin.

Ein praktisch völlig analoges Spektrum weist die Polyjodidverbindung $[W(CO)_2bipy_2J]J_3$ auf. Die beiden kurzwellig absorbierenden C-O-Valenzschwingungen (1946 sst, 1863 st; fest/KBr) liegen in derselben Größenordnung wie diejenige des entsprechenden $[W(CO)_2bipy_2J]J$, das Polyjodidanion bewirkt damit keinerlei Änderung in der Struktur des Wolframkomplexes oder der Oxydationszahl des Wolframs¹⁸⁾. Die Banden bei 2024 und 1900 cm^{-1} sind auf eine geringfügige Verunreinigung der Substanz zurückzuführen.

Dagegen ist es nicht möglich, die von H. Behrens und J. Rosenfelder¹⁸⁾ erhaltene Dicarbonylverbindung $[Mo(CO)_2bipy_2J]J$ bzw. das oben beschriebene $[W(CO)_2bipy_2J]J$ aus $[M(CO)_2bipy_2J]_2$ ($M = Mo, W$) durch Umsetzung mit überschüssigem bipy und Jod gemäß

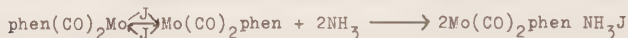


zu erhalten, da bei niedrigen Temperaturen keine Reaktion erfolgt und bei Temperaturen bis 200° schließlich CO-freie Produkte gebildet werden.

E) Über das Verhalten von $[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{DJ}]_2$ (D = bipy, phen) bzw. $[\text{W}(\text{CO})_2\text{bipy J}]_2$
gegenüber verschiedenen Liganden.

Da in den Komplexen des Typs $\text{D}(\text{OC})_2\text{M} \overset{\text{J}}{\text{M}}(\text{CO})_2\text{D}$ (M = Mo, W; D = bipy, phen) die Metalle in der Oxydationsstufe +I vorliegen, lag es nahe, das Verhalten dieser dimeren Verbindungen gegenüber verschiedenen Liganden zu prüfen, insbesondere im Hinblick auf die Möglichkeit, durch Spaltung der Jodbrücken neue Komplexverbindungen mit einwertigem Molybdän bzw. Wolfram darzustellen.

Wie sich jedoch bei der Umsetzung von $[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{phen J}]_2$ mit flüssigem NH_3 bei 60° zeigt, verläuft die Reaktion nicht, wie man zunächst erwarten könnte, unter symmetrischer Spaltung der beiden Jodbrücken und Besetzung der frei gewordenen 6. Koordinationsstelle durch NH_3 gemäß:



Auch die Substitution von J^- durch NH_3 unter Bildung ionogener Verbindungen im Sinne der Gleichung



konnte nicht nachgewiesen werden.

Vielmehr findet, nach einem bisher noch nicht geklärten Reaktionsmechanismus, Disproportionierung des $[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{phen J}]_2$ statt, wobei, wie insbesondere IR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte, $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{phen NH}_3^{27}$ mit nullwertigem Molybdän entsteht.

Grundsätzlich ähnliche Ergebnisse zeigen die Umsetzungen von $[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{bipy J}]_2$ und $[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{phen J}]_2$ mit KCN in flüssigem NH_3 bei 60° und 120° . Auch hier erhält man keine einheitlichen Reaktionsprodukte, in denen die Metalle in der Oxydationsstufe +I vorliegen.

27) H. Behrens und N. Harder, Chem. Ber. 97, 433 (1964).

Unter Disproportionierung entstehen nämlich ohne CO-Entwicklung verschiedene Verbindungen, die aber zum Teil in flüssigem NH_3 unlöslich sind und daher nicht voneinander getrennt werden können. Während im Falle des $[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{bipy J}]_2$ in der Lösung $\text{K}_3[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CN})_3]$ ²⁸⁾ nachgewiesen werden konnte, erfolgt bei der phen-Verbindung keinesfalls eine Substitution von phen durch CN^- .

Setzt man schließlich $[\text{W}(\text{CO})_2\text{bipy J}]_2$ mit Pyridin in einem Einschlußrohr bei 150° um, so erhält man eine dunkelgrüne Lösung, aus der sich nach dem Abfiltrieren von unumgesetzten $[\text{W}(\text{CO})_2\text{bipy J}]_2$ mit Petroläther ein schwarzgrünes Substanzgemisch ausfällen läßt, in dem sich IR-spektroskopisch $\text{W}(\text{CO})_3\text{bipy pyr}$ ²⁷⁾ nachweisen läßt. Daraus läßt sich schließen, daß auch hier eine Disproportionierungsreaktion stattgefunden haben muß.

Wie in weiteren Versuchen festgestellt wurde, geht $[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{phen J}]_2$ mit überschüssigem 1,10-Phenanthrolin in Benzol selbst bei 200° keine Reaktion ein, vielmehr erhält man die Ausgangssubstanz unverändert zurück.

28) H. Behrens und J. Vogl, Chem. Ber. 96, 2220 (1963).

F) Oxydation von $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{DP}$ und $\text{W}(\text{CO})_4\text{DP}$ mit Jod

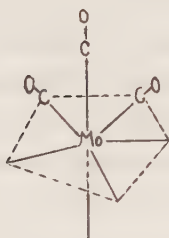


Nach Untersuchungen von J. Lewis und R. Whyman¹⁹⁾ lassen sich bei der Oxydation von $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{DP}$ und $\text{W}(\text{CO})_4\text{DP}$ ($\text{DP}=\text{(C}_6\text{H}_5\text{)}_2\text{P-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P(C}_6\text{H}_5\text{)}_2$) mit Jod im Molverhältnis 1 : 1 in CH_2Cl_2 bei 20° die heptakoordinierten Komplexe $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{DPJ}_2$ bzw. $\text{W}(\text{CO})_3\text{DPJ}_2$ darstellen, deren IR-Spektren 3 charakteristische CO-Absorptionen aufweisen. Weitere Hinweise über die Strukturverhältnisse liegen jedoch nicht vor.

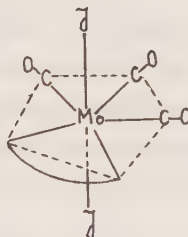
Führt man solche Versuche in Benzol bei 60° in einem Einschlußrohr mit $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{DP}$ durch, in dem anstelle von 1,2-Bis(diphenylphosphin)-äthan, Bis(diphenylphosphin)methan komplex gebunden ist, so erhält man unter Freisetzung von 1 Mol CO/Mol $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{DP}$ nebeneinander schöne orange- und rotgefärbte, wenig luftempfindliche, diamagnetische Kristalle, die in polaren Lösungsmitteln löslich und in unpolaren schwerlöslich sind. Bemerkenswerterweise wandelt sich bei Raumtemperatur die instabile rote in die stabile orangegefärbte Modifikation um. Da die beiden Verbindungen die gleiche analytische Zusammensetzung $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{DPJ}_2$ aufweisen, müssen diese als Strukturisomere vorliegen und sich daher in ihren IR-Spektren unterscheiden. Darüber hinaus ergeben Molekulargewichtsbestimmungen und Leitfähigkeitsmessungen, daß die beiden Isomeren einkernig strukturiert sind und die beiden Jodatome kovalent an das Metall gebunden sind.

Tatsächlich erscheinen im Spektrum der roten Modifikation nur zwei C-O-Absorptionen, eine kurzwellige geringerer (2042 cm^{-1}) und eine langwellige hoher Intensität (1962 cm^{-1}), während in demjenigen der orangegefärbten Modifikation eine mittelstarke (2042 cm^{-1}) und zwei längerwellige Banden etwa gleichstarker Intensität ($1985, 1928\text{ cm}^{-1}$; fest/KBr) auftreten. Im Spektrum der roten Verbindung kann insbesondere verfolgt werden,

wie sich diese bereits bei Raumtemperatur langsam in die orangegefärbte Form umwandelt, deren charakteristische Absorptionsbanden schon nach kurzer Zeit sichtbar werden. Daraus ergibt sich, daß in der roten Modifikation die CO-Moleküle in cis-Stellung um das Molybdän angeordnet sein müssen, während für die orangegefärbte Form grundsätzlich trans- oder äquatoriale Positionen in Frage kommen. Berücksichtigt man aber die Tatsache, daß sich die elektronegatивsten Liganden, in diesem Falle das Jod, in der Regel axial anordnen^{29,20)}, so ergeben sich zwangsläufig die folgenden Strukturmodelle:

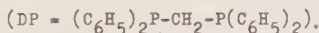


cis-Form
(rote Modifikation)



Äquatoriale Form
(orangegefärbte Modifikation) C_{2v}

Abb.3: Strukturmodelle für die Verbindung $Mo(CO)_3DPJ_2$

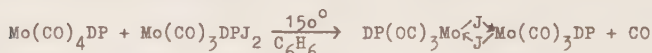


Vom $W(CO)_3DPJ_2$ konnte nur die stabile, gelbbraune Modifikation kristallin erhalten werden, bei der die CO-Moleküle wie bei der orangegefärbten Form des $Mo(CO)_3DPJ_2$ äquatorial angeordnet sind (2038 st, 1974 sst, 1923 sst; fest/KBr). Indessen gibt es auch hier spektroskopische Hinweise, daß ein Isomeres des gleichen Bautyps wie bei der roten Modifikation des $Mo(CO)_3DPJ_2$ vorkommt.

29) R.J. Gillespie, Angew. Chem. 79, 885 (1967).

Im Hinblick auf die Reaktionen von $M(CO)_4D$ mit $[M(CO)_3DJ_2]_2$, die zur Bildung von $D(CO)_2M \xleftrightarrow{J} M(CO)_2D$ ($M = Mo, W$; $D = bipy, phen$) führen, war es von Interesse zu prüfen, inwieweit es möglich ist, auch die analog zusammengesetzten Diphosphinverbindungen $DP(OC)_2M \xleftrightarrow{J} M(CO)_2DP$ ($M = Mo, W$; $DP = (C_6H_5)_2P-CH_2-P(C_6H_5)_2$) auf dem gleichen Reaktionswege darzustellen.

Bringt man nun $Mo(CO)_4DP$ und $Mo(CO)_3DPJ_2$ im Verhältnis 1 : 1 bei 150° in Benzol zur Umsetzung, so erhält man nach einigen Tagen eine intensiv rotgefärbte Lösung neben geringen Anteilen schwarzbrauner Kristalle. Nach dem Abfiltrieren läßt sich aus dem Filtrat mit Petroläther eine scharlachrote Verbindung ausfällen, die in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln gut löslich ist und die die analytische Zusammensetzung $Mo(CO)_3DPJ$ besitzt. Aus dem gefundenen Diamagnetismus, der osmometrischen Bestimmung des Molekulargewichts in $CHCl_3$, sowie aus den IR-Spektren geht jedoch eindeutig hervor, daß die Verbindung dimer strukturiert ist und der Reaktionsablauf gemäß



formuliert werden kann. Leitfähigkeitsmessungen in Aceton zeigen ferner, daß das Jod komplex gebunden sein muß, jedoch nimmt die Leitfähigkeit infolge Zersetzung allmählich zu.

Während also bei den Umsetzungen mit den bipy- und phen-Derivaten die hexakoordinierten, dimeren Dicarbonylverbindungen $D(OC)_2M \xleftrightarrow{J} M(CO)_2D$ ($M = Mo, W$; $D = bipy, phen$) entstehen, erhält man, wie aus obiger Gleichung hervorgeht, im Falle der Diphosphinverbindungen die Tricarbonylkomplexe $DP(OC)_3M \xleftrightarrow{J} M(CO)_3DP$.

Das IR-Spektrum des $[Mo(CO)_3DPJ]_2$ zeigt im Bereich endständiger CO-Gruppen in Lösung 4 Absorptionsbanden (2024 s, 1948 m, 1905 st, sch, 1892 sst; Lsg. in CH_2Cl_2).

Daraus geht eindeutig hervor, daß die Verbindung dimer vorliegt, wobei die beiden Metallatome über Jodbrücken miteinander verknüpft sind. Eindeutige Rückschlüsse auf die Struktur dieser Verbindung lassen sich jedoch, wie beim entsprechenden $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{phen J}_2]_2$, aus dem Spektrum nicht ziehen.

Die Zusammensetzung der als Nebenprodukt anfallenden schwarzbraunen Kristalle konnte nicht geklärt werden. Aufgrund des IR-Spektrums ist jedoch anzunehmen, daß es sich dabei um CO-ärmere Verbindungen handelt, was auch die relativ hohen Werte an freigesetztem CO (1,43 Mol CO/Mol $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{DP}$; theor.: 1 Mol) erklären würde.

Bringt man in der gleichen Weise $\text{W}(\text{CO})_4\text{DP}$ und $\text{W}(\text{CO})_3\text{DPJ}_2$ zur Reaktion, so erhält man wie erwartet die analoge Wolframverbindung $\text{DP}(\text{OC})_3\text{W} \begin{smallmatrix} \text{J} \\ \swarrow \searrow \end{smallmatrix} \text{W}(\text{CO})_3\text{DP}$. Da die Umsetzung selbst bei 200° nicht quantitativ verläuft, läßt sich jedoch die erhaltene Verbindung wegen gleicher Löslichkeitsverhältnisse nicht von den Ausgangsprodukten trennen.

G) Umsetzungen von $M(CO)_3DPJ_2$ mit DP ($M = Mo, W$; $DP = (C_6H_5)_2P-CH_2-P(C_6H_5)_2$).

Bei der Oxydation von $M(CO)_2(DP)_2$ ($M = Mo, W$; $DP = (C_6H_5)_2P-CH_2-CH_2-P(C_6H_5)_2$) mit Jod werden bekanntlich nicht, wie bei den entsprechenden Diarsin-, bipy- und phen-Komplexen heptakoordinierte Verbindungen mit kovalent gebundenem Jod der Zusammensetzung $[M(CO)_2(DP)_2J]J$ bzw. $[M(CO)_2(DP)_2J]J_3$ gebildet, sondern die hexakoordinierten, ionogenen Polyjodidkomplexe $[M(CO)_2(DP)_2]J_3$, in denen die Metalle in der Oxydationsstufe +I vorliegen und in denen die CO-Moleküle in trans-Stellung angeordnet sind. Andererseits läßt sich, wie bereits dargelegt wurde, $[M(CO)_3bipy J_2]_2$ ($M = Mo, W$) mit überschüssigem bipy zu den ionogenen, heptakoordinierten Verbindungen $[M(CO)_2bipy_2J]J$ ($M = Mo, W$) umsetzen. Es lag daher nahe zu prüfen, inwieweit es möglich ist, auf analoge Weise auch die bisher noch nicht bekannten Verbindungen $[Mo(CO)_2(DP)_2J]J$ und $[W(CO)_2(DP)_2J]J$ ($DP = (C_6H_5)_2P-CH_2-P(C_6H_5)_2$) zugänglich zu machen. Bringt man $M(CO)_3DPJ_2$ ($M = Mo, W$) bei erhöhter Temperatur (60 bzw. 140°) in Benzol in einem Einschlußrohr mit überschüssigem DP zur Reaktion, so erhält man nach einigen Stunden eine rote bzw. rotgelbe Lösung, aus der sich nach dem Abpumpen von 1 Mol CO/Mol $M(CO)_3DPJ_2$ mit Petroläther orangegefärbtes $Mo(CO)_2(DP)_2J_2$ bzw. ockerfarbenes $W(CO)_2(DP)_2J_2$ ausfällen läßt:



Wie aus Leitfähigkeitsmessungen in Aceton und Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol hervorgeht, sind die neuen Diphosphinkomplexe im Gegensatz zu den bipy-Komplexen jedoch nicht ionogen gebaut, d.h. eines

der beiden Diphosphinmoleküle wirkt nur als einzähniger Ligand, was auch durch die Umsetzung mit CH_3J in benzolischer Lösung bestätigt werden konnte.

Obwohl in den unpolaren, einkernigen Verbindungen $\text{M}(\text{CO})_2(\text{DP})_2\text{J}_2$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) die Jodatome kovalent an das Metall gebunden sind, ergeben sich in den Spektren, wenn man von einer geringfügigen langwelligen Verschiebung der C-O-Valenzschwingungen absieht, gegenüber denjenigen der entsprechenden bipy- und phen-Komplexe¹⁸⁾ praktisch keine Unterschiede. Die beiden intensiven C-O-Absorptionen weisen auch hier auf cis-Stellung der CO-Moleküle hin (für $\text{M} = \text{Mo}$: 1942 sst, 1867 st (fest/KBr); 1947 sst, 1871 st (Lsg. in CH_2Cl_2); für $\text{M} = \text{W}$: 1932 sst, 1853 st (fest/KBr) in cm^{-1}). Von den jeweils vier möglichen M-C-O-Deformationsschwingungen läßt sich eine mit Sicherheit zuordnen ($\text{M} = \text{Mo}$: 556 m; $\text{M} = \text{W}$: 555 m).

EXPERIMENTELLER TEIL

A) Arbeitsmethodik

Sämtliche Versuche werden unter Ausschluß von Luftsauerstoff bzw. Feuchtigkeit in gereinigter N_2 -Atmosphäre durchgeführt, wobei die angewandten Lösungsmittel sorgfältig getrocknet und mit N_2 gesättigt sein müssen. Die Umsetzungen werden, sofern nicht anders angegeben, in starkwandigen Einschlußrohren aus Jenaer Glas durchgeführt. Wird flüssiges NH_3 als Lösungsmittel verwendet, so werden die Reaktionsrohre bis 60° in stählernen Schutzhüllen, oberhalb 60° in Handautoklaven mit flüssigem NH_3 als Gegendruck erhitzt, wobei das Füllen der Einschlußrohre nach der bereits in früheren Arbeiten ausführlich beschriebenen Weise erfolgt.

Zur Bestimmung eventuell freigesetzten Gases werden die Einschlußrohre an einer Geissler-Pumpe nach Toepler geöffnet; das dabei abgepumpte CO wird in jedem Fall einer üblichen Gasanalyse unterzogen und mit $CuCl/NH_3$ absorbiert. Da das gebildete CO (im Gegensatz zum Arbeiten in flüssigem NH_3) nicht mit dem Lösungsmittel reagiert, kann die entstehende Gasmenge sehr genau gemessen werden und als wichtiges Kriterium zur Deutung des Reaktionsverlaufes dienen.

Die Bestimmung von C, H und N erfolgt durch Mikroelementaranalyse, wobei zur Gewährleistung der quantitativen Verbrennung bei Verbindungen mit Alkali bzw. Phosphor ein Zusatz von V_2O_5 unerlässlich ist.

Chrom, Molybdän und Wolfram werden mittels HNO_3 in Cr_2O_3 , MoO_3 bzw. WO_3 überführt und zur Wägung gebracht. Bei Anwesenheit von K bzw. P wird Chrom zu CrO_4^{2-} oxydiert und jodometrisch bestimmt, Molybdän wird als $PbMoO_4$ und Wolfram als Oxinat ($WO_2(C_5H_5ON)_2$) gefällt.

K wird flammenphotometrisch bestimmt.

Die Jodanalysen erfolgen nach Aufschluß in der Parr-Bombe, wobei Oxydation zu JO_3^- erfolgt. Nach Zugabe von Jodid wird angesäuert und anschließend das freigesetzte Jod mit n/10 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung titriert.

Die IR-Spektren der beschriebenen Verbindungen werden mit einem Beckmann IR-7-Doppelstrahl-Infrarot-Spektralphotometer mit NaCl- und CsJ-Austauschoptik aufgenommen.

Die Bestimmung der Molekulargewichte erfolgt nach der osmometrischen Methode mit einem Mechrolab Osmometer Modell 301 A, die Leitfähigkeiten werden mit einem Konduktoskop der Firma Lautenschlager, München, ermittelt. Die magnetischen Messungen werden nach Gouy durchgeführt.

B) Darstellung der Ausgangsverbindungen

Die Darstellung von $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}]$ und $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Br}]$ erfolgt durch Umsetzung von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ mit $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{J}$ bzw. $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{Br}$ bei 120° in Diglym⁵⁾.

$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{pyr}$ erhält man nach H. Behrens und W. Klek¹¹⁾ aus $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]^{30)}$ durch Umsetzung mit 10%iger wässriger Pyridinlösung.

$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ wird nach einer Vorschrift von W. Hieber und J. Peterhans³¹⁾ durch direkte Umsetzung von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ mit $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ in der Schmelze dargestellt.

Zur Darstellung von $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{pyr}_2$ erhitzt man $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und Pyridin 2 Stunden bei 210° ³²⁾.

Die Tetracarbonylverbindungen $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{phen}^{32)}$, $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{bipy}^{17)}$, $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{phen}^{32)}$, $\text{W}(\text{CO})_4\text{bipy}^{33)}$ und $\text{W}(\text{CO})_4\text{phen}^{33)}$ erhält man durch direkte Umsetzung der entsprechenden Hexacarbonyle mit bipy bzw. phen.

$\text{Cr}(\text{CO})_3\text{NH}_2\text{phen}$ wird nach H. Behrens und N. Harder²⁷⁾ durch Umsetzung von $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{phen}$ mit flüssigem NH_3 bei 120° in Einschlußrohren hergestellt.

Die Darstellung der Tetracarbonyldiphosphinverbindungen $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{DP}$ und $\text{W}(\text{CO})_4\text{DP}$ ($\text{DP} = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$) erfolgt nach J. Watt und H.R. Watson³⁴⁾ durch Zusammenschmelzen äquivalenter Mengen der entsprechenden Carbonyle mit den Liganden.

30) H. Behrens und R. Weber, Z. anorg. allg. Chem. **291**, 122 (1957).

31) W. Hieber und J. Peterhans, Z. Naturforschg. **14 b**, 462 (1959).

32) W. Hieber und F. Mühlbauer, Z. anorg. allg. Chem. **221**, 337 (1935).

33) W. Hieber und E. Romberg, Z. anorg. allg. Chem. **221**, 349 (1935).

34) J. Watt und H.R. Watson, J. chem. Soc. [London] **1961**, 4980.

Bis(diphenylphosphin)methan³⁵⁾ erhält man, wenn man das bei der Umsetzung von $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ mit Na in flüssigem NH_3 neben NaC_6H_5 entstehende, rote $\text{NaP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ mit $\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{Cl}$ zur Reaktion bringt.

35) K. Issleib und D.W. Müller, Chem. Ber. 92, 3175 (1959).

c) Über das Verhalten von $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Br}]$ und $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}]$
gegenüber verschiedenen Liganden.

1.) Umsetzung von $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Br}]$ mit flüssigem NH_3

Einwaage: 266,7 mg (0,66 mmol) $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Br}]$

Lösungsmittel: 20 ml flüss. NH_3

Reaktionstemperatur: 60°

Reaktionszeit: 68 Stunden

Gasanalyse: 10,85 ml CO entspr. 0,73 Mol/Mol $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Br}]$

Nach dem Abdampfen des NH_3 wird das Reaktionsgemisch mit Aceton digeriert, wobei $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NH}_3$ neben etwas $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$ in Lösung geht.

Aus der acetonischen Lösung wird das $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NH}_3$ mit Wasser ausgefällt. Nach ein- bis zweimaliger Wiederholung dieses Vorgangs erhält man analysenreines $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NH}_3$.

Ausbeute: 33,1 mg (24 % d.Th.)

$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NH}_3$ (209,08)

Ber.: Cr 24,87; C 28,72; H 1,48; N 6,70;

Gef.: Cr 24,65; C 28,98; H 1,43; N 7,07;

Das nach dem Entfernen von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NH}_3$ mit Aceton zurückbleibende Reaktionsgemisch wird mit wenig wässrigem NH_3 gewaschen, um das freigesetzte $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{Br}$ herauszulösen. Zurück bleibt analysenreines $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$.

Ausbeute: 37 mg (30 % d.Th.)

$\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$ (187,14)

Ber.: Cr 27,79; C 19,25; H 4,85; N 22,46;

Gef.: Cr 27,53; C 19,43; H 4,60; N 22,13;

Führt man die gleiche Reaktion bei 120° durch (Einwaage: 104,00 mg

(0,26 mmol) $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}]$; Reaktionszeit: 90 Stunden)

so werden ebenfalls unter Bildung von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NH}_3$ und $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$ 5,0 ml CO entspr. 0,86 Mol/Mol $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}]$ entbunden.

2.) Umsetzung von $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}]$ mit flüssigem NH_3 .

Einwaage: 451,0 mg (1,00 mmol) $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}]$

Lösungsmittel: 25 ml flüss. NH_3

Reaktionstemperatur: 60°

Reaktionszeit: 70 Stunden

Gasanalyse: 13,9 ml CO entspr. 0,62 Mol/Mol $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}]$

Die Aufarbeitung erfolgt wie unter c) 1. beschrieben.

Ausbeute: 79,5 mg (38 % d.Th.) $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NH}_3$ und

52,4 mg (28 % d.Th.) $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$

$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NH}_3$ (209,08)

Ber.: Cr 24,87; C 28,72; H 1,48; N 6,70;

Gef.: Cr 24,72; C 28,65; H 1,55; N 6,83;

$\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$ (187,14)

Ber.: Cr 27,79; C 19,25; H 4,85; N 22,46;

Gef.: Cr 27,58; C 19,36; H 4,74; N 22,25;

Bei der Durchführung der Reaktion bei 20° bzw. bei 120° werden ebenfalls $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NH}_3$ neben $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$ gebildet.

20°

Einwaage: 363,80 mg (0,81 mmol) $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}]$

Reaktionszeit: 9 Tage

Gasanalyse: 9,6 ml CO entspr. 0,53 Mol/Mol $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}]$

120°

Einwaage: 411,70 mg (0,92 mmol) $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}]$

Reaktionszeit: 9 Tage

Gasanalyse: 16,0 ml CO entspr. 0,78 Mol/Mol $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}]$

D) Über das Verhalten verschiedener Substitutionsverbindungen des

$\text{Cr}(\text{CO})_6$ bzw. $\text{Mo}(\text{CO})_6$ gegenüber $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{J}$.

Die Umsetzungen 1,2,3 und 6a werden in Schlenkrohren durchgeführt.

1.) $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{pyr}$

Einwaage: 132,1 mg (0,49 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{pyr}$ und

125,3 mg (0,49 mmol) $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{J}$

Lösungsmittel: 5 ml Diglym

Reaktionstemperatur: 120°

Reaktionszeit: 2,5 Stunden

Die gelbe Reaktionslösung wird heiß filtriert und anschließend gelbes $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}]$ mit Petroläther in der Kälte ausgefällt.

Ausbeute: 159 mg (72,3 % d.Th.)

$[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}]$ (449,23)

Ber.: Cr 11,58; C 34,76; H 4,49; N 3,12; J 28,25;

Gef.: Cr 11,75; C 34,55; H 4,70; N 3,30; J 28,10;

2.) $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$

Einwaage: 141,8 mg (0,31 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ und

81,40 mg (0,32 mmol) $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{J}$

Lösungsmittel: 10 ml Diglym

Reaktionstemperatur: 120°

Reaktionszeit: 2,5 Stunden

Nach dem Abfiltrieren von unumgesetzten $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ und $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{J}$ wird das gelbe $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}]$ mit Petroläther aus der Reaktionslösung ausgefällt.

Ausbeute: 37,6 mg (27 % d.Th.)

$[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}]$ (449,23)

Ber.: Cr 11,58; C 34,76; H 4,49; N 3,12; J 28,25;

Gef.: Cr 11,65; C 34,50; H 4,58; N 3,05; J 28,11;

3.) $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{pyr}_2$

Einwaage: 85,6 mg (0,27 mMol) $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{pyr}_2$ und

68,9 mg (0,27 mMol) $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{J}$

Lösungsmittel: 15 ml Diglym

Reaktionstemperatur: 120°

Reaktionszeit: 1 Stunde

Nach dem Abfiltrieren grüner CO-freier Zersetzungsprodukte wird das $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}]$ mit Petroläther ausgefällt.

Ausbeute: 37,6 mg (31 % d.Th.)

$[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}]$ (449,23)

Ber.: Cr 11,58; C 34,76; H 4,49; N 3,12; J 28,25;

Gef.: Cr 11,75; C 34,45; H 4,63; N 3,30; J 28,04;

4.) $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{phen}$

Einwaage: 345,0 mg (1,00 mMol) $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{phen}$ und

258,1 mg (1,00 mMol) $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{J}$

Lösungsmittel: 20 ml Diglym

Reaktionstemperatur: 200°

Reaktionszeit: 15 Stunden

Gasanalyse: 89,2 ml CO entspr. 3,98 Mol/Mol $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{phen}$ (theor. 4,0)

Nach dem Absaugen des Reaktionsproduktes wird mit Diglym und Äthanol gewaschen. Dabei bleibt eine schwarze, kristalline, jodhaltige Substanz zurück, die kein CO mehr enthält.

Bei Durchführung der Umsetzung bei 175° in einem Schlenkrohr entsteht ebenfalls unter Entbindung des gesamten CO dieselbe, bisher nicht aufgeklärte, Verbindung.

Setzt man $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{phen}$ mit $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{J}$ jedoch bei 120° in Diglym in einem Einschlußrohr um, so verläuft die Reaktion nicht quantitativ; das nicht umgesetzte $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{phen}$ läßt sich aus dem Filtrat der Reaktionslösung wieder gewinnen. Das Umsetzungsprodukt ist identisch mit demjenigen, das bei 175° bzw. 200° erhalten wird. Bei 60° findet keine Reaktion statt.

5.) $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{phen}$

a) im Schlenkrohr

Einwaage: 835,4 mg (2,15 mmol) $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{phen}$ und

1140 mg (4,43 mmol) $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{J}$

Lösungsmittel: 25 ml Diglym

Reaktionstemperatur: 150°

Reaktionszeit: 4 Stunden

Nach Beendigung der Reaktion wird das dunkelviolett gefärbte Reaktionsprodukt abfiltriert, mit Diglym unumgesetztes $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{phen}$ herausgelöst und anschließend das überschüssige $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{J}$ mit Methanol entfernt. $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{Mo}(\text{CO})_3\text{phen J}]$ ist in unpolaren Lösungsmitteln unlöslich, in polaren mit violetter Farbe löslich; nach kurzer Zeit tritt unter Abspaltung von $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{J}$ Zersetzung ein.

Ausbeute: 1128 mg (85 % d.Th.)

$[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{Mo}(\text{CO})_3\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{J}]$ (617,37)

Ber.: Mo 15,54; C 44,75; H 4,57; N 6,81; J 20,56;

Gef.: Mo 15,80; C 45,14; H 4,70; N 6,45; J 20,12;

Leitfähigkeit in Aceton: 2,85 mg $[N(C_2H_5)_4][Mo(CO)_3phen J]$

in 20,06 ml Aceton

$$\kappa_{20} = 0,20 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$$

$$\nu = 4345,5 l \cdot Mol^{-1}$$

$$\mu = 86,9 \Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot Mol^{-1}$$

Die Leitfähigkeit steigt sehr schnell an, wobei $[N(C_2H_5)_4][Mo(CO)_3phen J]$ unter Freisetzung von $[N(C_2H_5)_4]J$ zersetzt wird.

Magnetische Messung nach Gouy: diamagnetisch

b) im Einschlußrohr

Einwaage: 1400 mg (3,61 mMol) $Mo(CO)_4phen$ und

760,7 mg (2,96 mMol) $[N(C_2H_5)_4]J$

Lösungsmittel: 24 ml Diglym

Reaktionstemperatur: 150°

Reaktionszeit: 5 Tage

Gasanalyse: 39,5 ml CO entspr. 3,96 Mol/Mol $[Mo(CO)_2phen J]_2$ (theor. 4,0)

Nach dem Waschen mit Diglym und Methanol erhält man $[Mo(CO)_2phen J]_2$

in glänzenden schwarzen Kriställchen, die praktisch in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich sind.

Ausbeute: 409,7 mg (24,7 % d.Th.)

$[Mo(CO)_2C_{12}H_8N_2J]_2$ (918,20)

Ber.: Mo 20,90; C 36,63; H 1,76; N 6,10; J 27,64;

Gef.: Mo 20,63; C 36,85; H 1,90; N 6,01; J 27,45;

Magnetische Messung nach Gouy: diamagnetisch

c) $[N(C_2H_5)_4][Mo(CO)_3phen J]$ im Gemisch mit $[N(C_2H_5)_4]J$, so wie es bei der 4-stündigen Umsetzung von $Mo(CO)_4phen$ mit überschüssigem

$[N(C_2H_5)_4]J$ im Schlenkrohr anfällt, wird zusammen mit Diglym in ein Einschlußrohr gebracht und 70 Stunden lang auf 150° erhitzt.

Nach der Beendigung der Reaktion können geringe Mengen CO (3,6 ml) abgepumpt werden. Das Reaktionsprodukt besteht, wie insbesondere IR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte, aus $[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{phen J}]_2$, $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{phen}$ und $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{J}$. Das Auftreten von $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{phen}$ ist offensichtlich darauf zurückzuführen, daß das J^- -Ion im $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{phen J}]^-$ -Anion durch CO substituiert wird, das bei der Oxydation von $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{Mo}(\text{CO})_3\text{phen J}]$ zu $[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{phen J}]_2$ freigesetzt wird. Offen bleibt jedoch die Frage nach dem Agens, das diese Oxydation des nullwertigen Molybdäns im $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{phen J}]^-$ -Ion zum einwertigen Molybdän in $[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{phen J}]_2$ bewirkt. Wie aber beim Erhitzen von $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{J}$ allein, in Diglym bei 150° in Einschlußrohren, festgestellt werden konnte, findet dabei eine geringfügige Zersetzung des $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{J}$ statt, wobei elementares Jod gebildet wird. Es wird daher angenommen, daß dieses die oben beschriebene Oxydation verursacht.

E) Oxydation von $M(\text{CO})_4\text{bipy}$ und $M(\text{CO})_4\text{phen}$ ($M = \text{Mo}, \text{W}$) mit Jod .

1.) Darstellung von $[M(\text{CO})_3\text{DJ}_2]_2$ ($M = \text{Mo}, \text{W}$; $D = \text{bipy}, \text{phen}$),

Die in Einschlußrohren eingewogenen Ausgangsverbindungen werden mit etwas Benzol überschichtet und nach dem Ausfrieren mit flüss. Luft die berechnete Menge Jod als benzolische Lösung (ca. $n/10$) unter N_2 zugegeben. Nach dem Ausfrieren der gesamten Lösung (ca. 50 ml) werden die Einschlußrohre evakuiert, abgeschmolzen und anschließend auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 2 Stunden wird das eliminierte CO abgepumpt und quantitativ bestimmt; die auf diese Weise dargestellten diamagnetischen Verbindungen der Zusammensetzung $[M(\text{CO})_3\text{DJ}_2]_2$ ($M = \text{Mo}, \text{W}$; $D = \text{bipy}, \text{phen}$) werden abgesaugt, mit Benzol und Petroläther gewaschen und am Hochvakuum getrocknet.

a) $[Mo(\text{CO})_3\text{bipy J}_2]_2$

Einwaage: 347,2 mg (0,95 mmol) $Mo(\text{CO})_4\text{bipy}$ und

242 mg J_2 (1,91 mVal) J_2

Gasanalyse: 20,3 ml CO entspr. 0,95 Mol/Mol $Mo(\text{CO})_4\text{bipy}$ (theor. 1,0)

Ausbeute: 504 mg (90 % d.Th.)

$[Mo(\text{CO})_3(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)\text{J}_2]_2$ (1179,99)

Ber.: C 26,46; H 1,37; N 4,75;

Gef.: C 26,70; H 1,45; N 4,90;

Farbe: orange-braun

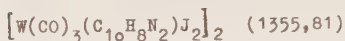
b) $[W(\text{CO})_3\text{bipy J}_2]_2$

Einwaage: 433 mg $W(\text{CO})_4\text{bipy}$ (0,96 mmol) und

244,2 mg (1,92 mVal) J_2

Gasanalyse : 20,9 ml CO entspr. 0,97 Mol/Mol $W(\text{CO})_4\text{bipy}$ (theor. 1,0)

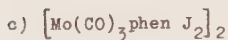
Ausbeute: 625 mg (96 % d.Th.)



Ber.: W 27,12; C 23,05; H 1,19; N 4,13; J 37,44;

Gef.: W 27,30; C 23,20; H 1,25; N 4,05; J 37,18;

Farbe: orange

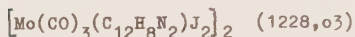


Einwaage: 373,8 mg $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{phen}$ (0,96 mMol) und

244,5 mg (1,93 mVal) J_2

Gasanalyse: 23,2 ml CO entspr. 1,05 Mol/Mol $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{phen}$ (theor. 1,0)

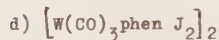
Ausbeute: 544 mg (92 % d.Th.)



Ber.: Mo 15,63; C 29,34; H 1,31; N 4,56; J 41,34;

Gef.: Mo 15,70; C 29,55; H 1,40; N 4,63; J 41,07;

Farbe: braun

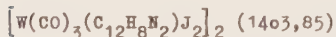


Einwaage: 433,4 mg (0,91 mMol) $\text{W}(\text{CO})_4\text{phen}$ und

231,5 mg (1,82 mVal) J_2

Gasanalyse: 19,8 ml CO entspr. 0,97 Mol/Mol $\text{W}(\text{CO})_4\text{phen}$ (theor. 1,0)

Ausbeute: 600 mg (94 % d.Th.)



Ber.: W 26,19; C 25,67; H 1,15; N 3,99; J 36,16;

Gef.: W 26,35; C 25,43; H 1,23; N 4,06; J 35,98;

Farbe: rot-orange

2.) Darstellung von $[M(CO)_2DJ]_2$ (M = Mo, W; D = bipy, phen).

Die Darstellung von $[M(CO)_2DJ]_2$ (M = Mo, W; D = bipy, phen) aus $M(CO)_4D$ und Jod (Molverhältnis 2 : 1) erfolgt in der gleichen Weise wie unter E) 1. beschrieben. Die Umsetzungen von $M(CO)_4D$ und $[M(CO)_3DJ_2]_2$ (Molverhältnis 2 : 1) werden ebenfalls in Einschlußrohren in Benzol vorgenommen.

Reaktionstemperatur in allen Fällen 150° ; Reaktionsdauer etwa 15 Stunden.

Nach beendeter Reaktion wird das eliminierte CO abgepumpt und quantitativ bestimmt; die unlöslichen, diamagnetischen Verbindungen der Zusammensetzung $[M(CO)_2DJ]_2$ (M = Mo, W; D = bipy, phen) werden abgesaugt, mit Benzol und Petroläther gewaschen bis das Filtrat farblos abläuft und am Hochvakuum getrocknet.

a) $[Mo(CO)_2bipy J]_2$

d) aus $Mo(CO)_4bipy$ und Jod.

Einwaage: 349 mg (0,96 mmol) $Mo(CO)_4bipy$ und

122 mg (0,96 mmol) J_2

Lösungsmittel: 22 ml Benzol

Gasanalyse: 41,1 ml CO entspr. 1,91 mol/mol $Mo(CO)_4bipy$ (theor. 2,0)

Ausbeute: 389 mg (93 % d.Th.)

$[Mo(CO)_2(C_{10}H_8N_2)J]_2$ (870,14)

Ber.: Mo 22,46; C 33,74; H 1,89; N 6,56; J 29,71;

Gef.: Mo 22,25; C 33,40; H 1,78; N 6,70; J 29,25;

Farbe: schwarzbraun

β) aus $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{bipy}$ und $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipy J}_2]_2$.

Einwaage: 215 mg (0,59 mmol) $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{bipy}$ und

311 mg (0,26 mmol) $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipy J}_2]_2$.

Lösungsmittel: 20 ml Benzol

Gasanalyse: 34,4 ml CO entspr. 2,96 Mol/Mol $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{bipy}$ (theor. 3,0)

Ausbeute: 422 mg (93 % d.Th.)

$[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)\text{J}]_2$ (870,14)

Ber.: Mo 22,46; C 33,74; H 1,89; N 6,56; J 29,71;

Gef.: Mo 22,31; C 33,55; H 1,98; N 6,75; J 29,85;

b) $[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{phen J}]_2$

α) aus $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{phen}$ und Jod.

Einwaage: 379 mg (0,98 mmol) $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{phen}$ und

124 mg (0,98 mmol) J_2

Lösungsmittel: 20 ml Benzol

Gasanalyse: 43,0 ml CO entspr. 1,96 Mol/Mol $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{phen}$ (theor. 2,0)

Ausbeute: 400 mg (89 % d.Th.)

$[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)\text{J}]_2$ (918,20)

Ber.: Mo 20,90; C 36,63; H 1,76; N 6,10; J 27,64;

Gef.: Mo 21,10; C 36,27; H 1,98; N 6,23; J 27,48;

Farbe: schwarz

β) aus $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{phen}$ und $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{phen J}_2]_2$.

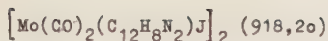
Einwaage: 195 mg (0,50 mmol) $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{phen}$ und

293 mg (0,24 mmol) $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{phen J}_2]_2$

Lösungsmittel: 15 ml Benzol

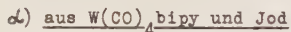
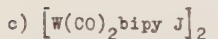
Gasanalyse: 31,5 ml CO entspr. 2,95 Mol/Mol $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{phen}$ (theor. 3,0)

Ausbeute: 404 mg (94 % d.Th.)



Ber.: Mo 20,90; C 36,63; H 1,76; N 6,10; J 27,64;

Gef.: Mo 21,23; C 36,45; H 1,85; N 5,95; J 27,55;



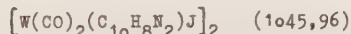
Einwaage: 442 mg (0,98 mMol) $\text{W}(\text{CO})_4\text{bipy}$ und

124 mg (0,96 mVal) J_2

Lösungsmittel: 21 ml Benzol

Gasanalyse: 42,8 ml CO entspr. 1,95 Mol/Mol $\text{W}(\text{CO})_4\text{bipy}$ (theor. 2,0)

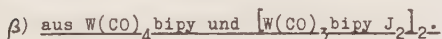
Ausbeute: 456 mg (89 % d.Th.)



Ber.: W 35,16; C 27,56; H 1,54; N 5,36; J 24,27;

Gef.: W 34,85; C 27,80; H 1,63; N 5,45; J 24,65;

Farbe: schwarz



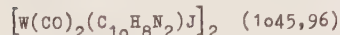
Einwaage: 325 mg (0,72 mMol) $\text{W}(\text{CO})_4\text{bipy}$ und

488 mg (0,36 mMol) $[\text{W}(\text{CO})_3\text{bipy J}_2]_2$

Lösungsmittel: 20 ml Benzol

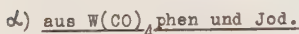
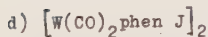
Gasanalyse: 48,0 ml CO entspr. 2,98 Mol/Mol $\text{W}(\text{CO})_4\text{bipy}$ (theor. 3,0)

Ausbeute: 708 (94 % d.Th.)



Ber.: W 35,16; C 27,56; H 1,54; N 5,36; J 24,27;

Gef.: W 35,30; C 27,40; H 1,70; N 5,50; J 24,45;



Einwaage: 476 mg (1,0 mMol) $\text{W}(\text{CO})_4\text{phen}$ und

127 mg (1,0 mVal) J_2

Lösungsmittel: 23 ml Benzol

Gasanalyse: 44,6 ml CO entspr. 1,99 Mol/Mol $W(CO)_4phen$ (theor. 2,0)

Ausbeute: 500 mg (91 % d.Th.)

$[W(CO)_2(C_{12}H_8N_2)J]_2$ (1094,00)

Ber.: W 33,61; C 30,74; H 1,47; N 5,12; J 23,20;

Gef.: W 33,42; C 30,47; H 1,55; N 5,30; J 23,47;

Farbe: schwarz

β) aus $W(CO)_4phen$ und $[W(CO)_3phen J_2]_2$

Einwaage: 311 mg (0,65 mMol) $W(CO)_4phen$ und

361 mg (0,33 mMol) $[W(CO)_3phen J_2]_2$

Lösungsmittel: 18 ml Benzol

Gasanalyse: 43,7 ml CO entspr. 2,96 Mol/Mol $W(CO)_4phen$ (theor. 3,0)

Ausbeute: 654 mg (92 % d.Th.)

$[W(CO)_2(C_{12}H_8N_2)J]_2$ (1094,00)

Ber.: W 33,61; C 30,74; H 1,47; N 5,12; J 23,20;

Gef.: W 33,30; C 30,55; H 1,60; N 5,25; J 23,08;

F) Darstellung der ionogenen Verbindungen $[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{bipy}_2\text{J}]\text{J}$,



a) $[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{bipy}_2\text{J}]\text{J}$.

Einwaage: 635 mg (0,54 mMol) $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipy J}_2]_2$ und

1865 mg (11,94 mMol) bipy

Lösungsmittel: 20 ml CH_2Cl_2

Reaktionstemperatur: 60°

Reaktionszeit: 4 Stunden

Gasanalyse: 23,6 ml CO entspr. 1,95 Mol/Mol $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipy J}_2]_2$ (theor. 2,0

Das aus der Reaktionslösung ausgefallene $[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{bipy}_2\text{J}]\text{J}$ wird abfiltriert und mit Benzol gewaschen.

Ausbeute: 690 mg (89 % d.Th.)

$\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{J}_2$ (718,13)

Ber.: Mo 13,36; C 36,79; H 2,25; N 7,81; J 35,34;

Gef.: Mo 13,12; C 36,45; H 2,30; N 8,05; J 34,95;

Leitfähigkeit in Nitrobenzol: 22,6 mg $[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{bipy}_2\text{J}]\text{J}$
in 20,06 ml Nitrobenzol

$$\kappa = 0,53 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$\nu = 637,4 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1}$$

$$\mu = 34,1 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{Mol}^{-1}$$

Magnetische Messung nach Gouy: diamagnetisch

b) $[\text{W}(\text{CO})_2\text{bipy}_2\text{J}]\text{J}$

Einwaage: 536 mg (0,40 mMol) $[\text{W}(\text{CO})_3\text{bipy J}_2]_2$ und

1530 mg (9,80 mMol) bipy

Lösungsmittel: 20 ml Benzol

Reaktionstemperatur: 120°

Reaktionszeit: 20 Stunden

Gasanalyse: 17,2 ml CO entspr. 1,92 Mol/Mol $[\text{W}(\text{CO})_3\text{bipy}_2\text{J}]_2$ (theor. 2,0)

Die Aufarbeitung erfolgt wie unter F)a) beschrieben.

Ausbeute: 580 mg (90 % d.Th.)

$\text{W}(\text{CO})_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{J}_2$ (806,08)

Ber.: W 22,81; C 32,78; H 2,00; N 6,95; J 31,49;

Gef.: W 22,55; C 33,05; H 2,15; N 6,81; J 31,20;

Leitfähigkeit in Nitrobenzol: 16,75 mg $[\text{W}(\text{CO})_2\text{bipy}_2\text{J}]\text{J}$

in 20,06 ml Nitrobenzol

$$\kappa_{20} = 0,36 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$\nu = 965,4 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1}$$

$$\mu = 34,9 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{Mol}^{-1}$$

Magnetische Messung nach Gouy: diamagnetisch

c) $[\text{W}(\text{CO})_2\text{bipy}_2\text{J}]\text{J}_3$.

Einwaage: 370 mg (0,46 mMol) $[\text{W}(\text{CO})_2\text{bipy}_2\text{J}]\text{J}$ und

117 mg (0,92 mVal) J_2

Lösungsmittel: 50 ml Benzol

Reaktionstemperatur: 20°

Reaktionszeit: 2 Stunden

Die Umsetzung wird in einem Schlenkrohr unter Zutropfen der benzolischen Jodlösung durchgeführt. Das ausfallende $[\text{W}(\text{CO})_2\text{bipy}_2\text{J}]\text{J}_3$ wird abfiltriert und mit Benzol und Petroläther gewaschen.

Ausbeute: 444 mg (91 % d.Th.)

$\text{W}(\text{CO})_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{J}_4$ (1059,90)

Ber.: W 17,35; C 24,93; H 1,52; N 5,29; J 47,90;

Gef.: W 17,58; C 25,28; H 1,60; N 5,40; J 47,55;

Leitfähigkeit in Nitrobenzol: 19,2 mg $[\text{W}(\text{CO})_2\text{bipy}_2\text{J}]\text{J}_3$

in 20,06 ml Nitrobenzol

$$\kappa_{20} = 0,38 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$V = 1133 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1}$$

$$\mu = 42,5 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{Mol}^{-1}$$

Magnetische Messung nach Gouy: diamagnetisch

G) Über das Verhalten von $[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{DJ}]_2$ (D = bipy, phen) bzw.

$[\text{W}(\text{CO})_2\text{bipy}]_2$ gegenüber verschiedenen Liganden.

a) Umsetzung von $[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{phen}]_2$ mit flüssigem NH_3 .

357,29 mg (0,39 mmol) $[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{phen}]_2$ werden mit ca. 15 ml flüss. NH_3 in einem Einschlußrohr 60 Stunden bei 60° zur Reaktion gebracht, wobei kein Gas freigesetzt wird. Das nach dem Abdampfen des NH_3 zurückbleibende Substanzgemisch enthält, wie IR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte, $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{phen NH}_3$.

b) Umsetzungen mit KCN in flüssigem NH_3 .

$\alpha)$ $[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{bipy}]_2$

492,96 mg (0,57 mmol) $[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{bipy}]_2$ und 1502,9 mg (23,08 mmol) KCN werden in ca. 20 ml flüss. NH_3 15 Stunden bei 60° in einem Einschlußrohr umgesetzt, wobei ohne CO-Entwicklung ein gelbbraun gefärbter Bodenkörper gebildet wird, der nicht näher bestimmt werden konnte. In der Lösung läßt sich IR-spektroskopisch $\text{K}_3[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CN})_3]$ nachweisen.

$\beta)$ $[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{phen}]_2$

356,40 mg (0,39 mmol) $[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{phen}]_2$ und 704,20 mg (10,81 mmol) KCN werden in ca. 25 ml flüss. NH_3 bei 60° zur Reaktion gebracht, wobei neben einer blauen Lösung ein hellgrüner Bodenkörper entsteht. Die entstehenden Verbindungen konnten nicht näher definiert werden,

es konnte jedoch nachgewiesen werden, daß die Reaktion ohne Freisetzung von CO und phen erfolgt.

c) Umsetzung von $[\text{W}(\text{CO})_2\text{bipy J}]_2$ mit Pyridin

313,10 mg (0,30 mMol) $[\text{W}(\text{CO})_2\text{bipy J}]_2$ werden mit ca. 15 ml pyr in einem Einschlußrohr bei 150° zur Umsetzung gebracht. Nach 7 Tagen erhält man eine dunkelgrüne Lösung in der sich jedoch auch noch unumgesetztes $[\text{W}(\text{CO})_2\text{bipy J}]_2$ befindet. Nachdem man dieses abfiltriert hat, kann man mit Petroläther ein grünschwarzes Substanzgemisch ausfällen, das, wie IR-spektroskopisch gezeigt werden konnte, $\text{W}(\text{CO})_3\text{bipy pyr}$ enthält.

H) Oxydation von $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{DP}$ und $\text{W}(\text{CO})_4\text{DP}$ mit Jod. ($\text{DP} = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$)

Das Füllen der Einschlußrohre geschieht wie unter E) 1) angegeben.

a) $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{DPJ}_2$

Einwaage: 1096,3 mg (1,85 mMol) $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{DP}$ und

496,7 mg (3,70 mVal) J_2

Lösungsmittel: 45 ml Benzol

Reaktionstemperatur: 60°

Reaktionszeit: 15 Stunden

Gasanalyse: 39,2 ml CO entspr. 0,95 Mol/Mol $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{DP}$ (theor. 1,0)

Die beiden wenig luftempfindlichen Isomeren des $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{DPJ}_2$ entstehen in schönen orange- und rotgefärbten Kristallen, die nach dem Waschen mit wenig Benzol und Petroläther durch Auslesen voneinander getrennt werden können.

Ausbeute: 1035 mg (68,4 % d.Th.) orangegefärbte Kristalle

350 mg (23,1 % d.Th.) rote Kristalle

$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{P}_2\text{J}_2$ (818,21)

Ber.: Mo 11,73; C 41,10; H 2,71; P 7,57; J 31,02;

orangegefärbte Verbindung:

Gef.: Mo 11,65; C 41,25; H 2,82; P 7,68; J 30,89;

rote Verbindung:

Gef.: Mo 11,60; C 41,40; H 2,78; P 7,72; J 31,10;

Molekulargewichtsbestimmung (osmotrisch in CHCl_3):

Ber.: 818,21 Gef.: 846

Leitfähigkeit in Aceton:

11,2 mg $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{DPJ}_2$

in 20,06 ml Aceton

$$\kappa_{20} = 0,983 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$\nu = 14,65 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1}$$

$$\mu = 14,4 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{Mol}^{-1}$$

Magnetische Messung nach Gouy: beide Isomere diamagnetisch

b) $\text{W}(\text{CO})_3\text{DPJ}_2$

Einwaage: 536 mg (0,79 mmol) $\text{W}(\text{CO})_4\text{DP}$

200 mg (1,58 mmol) J_2

Lösungsmittel: 25 ml Benzol

Reaktionstemperatur: 120°

Reaktionszeit: 2 Stunden

Gasanalyse: 17,0 ml CO entspr. 0,96 Mol/Mol $\text{W}(\text{CO})_4\text{DP}$ (theor. 1,0)

$\text{W}(\text{CO})_3\text{DPJ}_2$ entsteht in großen gelbbraunen Kristallen, die nach dem

Absaugen mit wenig Benzol und Petroläther gewaschen werden.

Ausbeute: 594 mg (83 % d.Th.)

$\text{W}(\text{CO})_3\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{P}_2\text{J}_2$ (906,12)

Ber.: W 20,29; C 37,12; H 2,45; P 6,84; J 28,01;

Gef.: W 20,45; C 37,38; H 2,56; P 6,72; J 27,87;

Molekulargewichtsbestimmung (osmometrisch in CHCl_3):

Ber.: 906,12 Gef.: 935

Leitfähigkeit in Aceton:

9,8 mg $\text{W}(\text{CO})_3\text{DPJ}_2$

in 20,06 ml Aceton

$$\kappa_{25} = 0,712 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$\nu = 1855 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1}$$

$$\mu = 13,2 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{Mol}^{-1}$$

Magnetische Messung nach Gouy: diamagnetisch

c) Umsetzung von $\text{M}(\text{CO})_4\text{DP}$ mit $\text{M}(\text{CO})_3\text{DPJ}_2$ im Verhältnis 1 : 1 (M = Mo, W).

Einwaage: 218,9 mg (0,37 mmol) $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{DP}$ und

303,1 mg (0,37 mmol) $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{DPJ}_2$

Lösungsmittel: 15 ml Benzol

Reaktionstemperatur: 150°

Reaktionszeit: 65 Stunden

Gasanalyse: 11,9 ml CO entspr. 1,43 Mol/Mol $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{DP}$ (theor. 1,0)

Nach dem Absaugen schwarzbrauner Kristalle unbekannter Zusammensetzung wird das rote $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{DPJ}]_2$ mit Petroläther aus dem Filtrat ausgefällt.

Ausbeute: 271,1 mg (53 % d.Th.)

$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{P}_2\text{J}]_2$ (1382,58)

Ber.: Mo 13,88; C 48,65; H 3,21; P 8,96; J 18,36;

Gef.: Mo 14,15; C 48,31; H 3,42; P 9,15; J 18,12;

Molekulargewichtsbestimmung (osmometrisch in CHCl_3):

Ber.: 1382,58 Gef.: 1340

Leitfähigkeitsmessung in Aceton: 11,2 mg $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{DPJ}]_2$

in 20,06 ml Aceton

$$\kappa = 0,496 \cdot 10^{-5} \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$\nu = 2476 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1}$$

$$\mu = 12,3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{Mol}^{-1}$$

Die Leitfähigkeit nimmt mit der Zeit infolge Zersetzung zu.

Magnetische Messung nach Gouy: diamagnetisch

$[\text{W}(\text{CO})_3\text{DPJ}]_2$ kann auf die beschriebene Weise nicht analysenrein dargestellt werden.

I) Umsetzungen von $\text{M}(\text{CO})_3\text{DPJ}_2$ mit DP (M = Mo, W; DP = $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$).

a) $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{DP})_2\text{J}_2$

Einwaage: 310,5 mg (0,38 mmol) $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{DP}$ und

306,8 mg (0,80 mmol) DP

Lösungsmittel: 10 ml Benzol

Reaktionstemperatur: 60°

Reaktionszeit: 18 Stunden

Gasanalyse: 7,7 ml CO entspr. 0,97 Mol/Mol $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{DPJ}_2$ (theor. 1,0)

Das orangegefärbte $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{DP})_2\text{J}_2$ wird aus der benzolischen Lösung mit Petroläther ausgefällt.

Ausbeute: 370,5 mg (83 % d.Th.)

$\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{P}_2)_2\text{J}_2$ (1174,60)

Ber.: Mo 8,17; C 53,17; H 3,78; P 10,55; J 21,12;

Gef.: Mo 8,35; C 53,44; H 3,90; P 10,67; J 21,25;

Molekulargewichtsbestimmung (osmometrisch in Benzol):

Ber.: 1174,60 Gef.: 1176

Leitfähigkeit in Aceton: 14,35 mg $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{DP})_2\text{J}_2$
in 20,06 ml Aceton
 $\kappa_{20} = 0,968 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
 $\nu = 1642 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1}$
 $\mu = 15,9 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{Mol}^{-1}$

Die Leitfähigkeit nimmt infolge Zersetzung zu.

Magnetische Messung nach Gouy: diamagnetisch

b) $\text{W}(\text{CO})_2(\text{DP})_2\text{J}_2$

Einwaage: 191,7 mg (0,21 mMol) $\text{W}(\text{CO})_3\text{DPJ}_2$ und
483,45 mg (1,26 mMol) DP

Lösungsmittel: 10 ml Benzol

Reaktionstemperatur: 140°

Reaktionszeit: 17 Stunden

Gasanalyse: 4,4 ml CO entspr. 0,94 Mol/Mol $\text{W}(\text{CO})_3\text{DPJ}_2$ (theor. 1,0)

Die Aufarbeitung erfolgt wie beim $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{DP})_2\text{J}_2$.

Ausbeute: 225,4 mg (85 % d. Th)

$\text{W}(\text{CO})_2(\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{P}_2)_2\text{J}_2$ (1262,51)

Ber.: W 14,56; C 49,47; H 3,51; P 9,81; J 20,10;

Gef.: W 14,70; C 49,70; H 3,60; P 9,95; J 20,02;

Molekulargewichtsbestimmung (osmometrisch in Benzol):

Ber.: 1262,51 Gef.: 1281

Leitfähigkeit in Aceton: 11,1 mg $\text{W}(\text{CO})_2(\text{DP})_2\text{J}_2$
in 20,06 ml Aceton
 $\kappa_{20} = 0,754 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
 $\nu = 2282 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1}$
 $\mu = 17,2 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{Mol}^{-1}$

Die Leitfähigkeit nimmt infolge Zersetzung zu.

Magnetische Messung nach Gouy: diamagnetisch

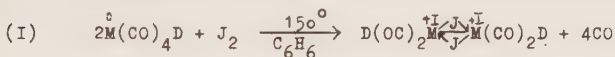
ZUSAMMENFASSUNG

=====

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Darstellung verschiedener Jodo-kohlenoxid-metall-Komplexe der VI. Nebengruppe in niedrigen Oxydationsstufen.

Zunächst wird die Frage untersucht, ob es möglich ist, im diamagnetischen $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}]^-$ -Anion eine oder mehrere CO-Gruppen durch ein- bzw. zweizählige Liganden zu ersetzen. Während sämtliche Versuche der unmittelbaren CO-Substitution fehlschlagen, konnte das Jodotricarbonyl-molybdat(0)-Anion $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{phen}]^-$ (phen = 1,10-Phenanthrolin) aus $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{phen}$ und $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{J}$ erhalten werden.

Bei der Oxydation der Tetracarbonylverbindungen $\text{M}(\text{CO})_4^{\text{D}}$ (M= Mo, W; D= bipy, phen) mit Jod im Molverhältnis 2 : 1 entstehen gemäß



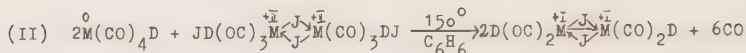
(bipy = Bipyridyl(2,2'))

die neuen, diamagnetischen, dimeren, über 2 Jodbrücken verknüpften, hexakoordinierten Jodo-dicarbonyl-molybdän(+I)- bzw. wolfram(+I)-Verbindungen $[\overset{+I}{\text{M}}(\text{CO})_2\text{DJ}]_2$ (M= Mo, W; D = bipy, phen).

Weiterhin konnten neben den bereits bekannten heptakoordinierten Molybdän(+II)- bzw. Wolfram(+II)-Komplexen $\text{J}(\text{bipy})(\text{OC})_3 \overset{+II}{\text{M}} \text{J} \text{Mo}(\text{CO})_3(\text{bipy})\text{J}$ und $\text{J}(\text{bipy})(\text{OC})_3 \overset{+II}{\text{W}} \text{J} \text{W}(\text{CO})_3(\text{bipy})\text{J}$ auch die entsprechenden phen-Verbindungen aus $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{phen}$ bzw. $\text{W}(\text{CO})_4\text{phen}$ und Jod im Molverhältnis 1 : 1 bei Raumtemperatur dargestellt werden.

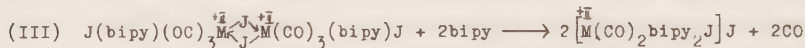
Die zweikernigen Metall(+I)-Verbindungen der Zusammensetzung $[\overset{+I}{\text{M}}(\text{CO})_2\text{DJ}]_2$ (M= Mo, W; D= bipy, phen) bilden sich auch durch Sympro-

portionierung aus 2 Mol $\overset{0}{M}(\text{CO})_4\text{D}$ und 1 Mol $[\overset{+I}{M}(\text{CO})_3\text{DJ}_2]_2$ gemäß:



Dieser Mechanismus liegt auch der direkten Oxydation von $\overset{0}{M}(\text{CO})_4\text{D}$ ($M = \text{Mo}, \text{W}$; $D = \text{bipy}, \text{phen}$) mit Jod nach Gleichung I zu Grunde, wonach die Hälfte des eingesetzten $\overset{0}{M}(\text{CO})_4\text{D}$ bei niedriger Temperatur mit dem gesamten Jod zunächst zu $\text{JD}(\text{OC})_3\overset{+I}{M}\overset{+I}{J}\overset{+I}{M}(\text{CO})_3\text{DJ}$ reagiert, das sich dann bei 150° mit dem restlichen $\overset{0}{M}(\text{CO})_4\text{D}$ zu $\text{D}(\text{OC})_2\overset{+I}{M}\overset{+I}{J}\overset{+I}{M}(\text{CO})_2\text{D}$ umsetzt.

Aus $\text{J}(\text{bipy})(\text{OC})_3\overset{+I}{M}\overset{+I}{J}\overset{+I}{M}(\text{CO})_3(\text{bipy})\text{J}$ ($M = \text{Mo}, \text{W}$) lassen sich mit überschüssigem bipy das in der Literatur bereits beschriebene, monomere, salzartige $[\overset{+I}{M}(\text{CO})_2\text{bipy}_2\text{J}]\text{J}$, sowie das bislang nicht bekannte $[\overset{+I}{W}(\text{CO})_2\text{bipy}_2\text{J}]\text{J}$ darstellen:



($M = \text{Mo}, \text{W}$)

Schließlich konnte gezeigt werden, daß bei der Oxydation von $\overset{0}{\text{Mo}}(\text{CO})_4\text{DP}$ ($\text{DP} = \text{Bis}(\text{diphenylphosphin})\text{methan}$) mit Jod im Molverhältnis 1 : 1 bei 60° das monomere, heptakoordinierte $\overset{+I}{\text{Mo}}(\text{CO})_3\text{DPJ}_2$ entsteht, von dem 2 Strukturisomere isoliert werden konnten.

Die zur Symproportionierungsreaktion von $\overset{0}{M}(\text{CO})_4\text{D}$ und $[\overset{+I}{M}(\text{CO})_3\text{DJ}_2]_2$ ($M = \text{Mo}, \text{W}$; $D = \text{bipy}, \text{phen}$) analoge Umsetzung von $\overset{0}{\text{Mo}}(\text{CO})_4\text{DP}$ mit $\overset{+I}{\text{Mo}}(\text{CO})_3\text{DPJ}_2$ im Molverhältnis 1 : 1 führt nicht zu der entsprechenden Dicarbonylverbindung der Zusammensetzung $[\overset{+I}{\text{Mo}}(\text{CO})_2\text{DPJ}]_2$, sondern zu der neuen, zweikernigen Jodo-tricarbonyl-molybdän(+I)-Verbindung $[\overset{+I}{\text{Mo}}(\text{CO})_3\text{DPJ}]_2$, die ebenfalls über Jodbrücken verknüpft ist:



$\overset{+II}{Mo}(CO)_3DPJ_2$ und $\overset{+II}{W}(CO)_3DPJ_2$ reagieren mit überschüssigem DP zu den ebenfalls noch nicht bekannten Molybdän(+II)- bzw. Wolfram(+II)-Verbindungen $\overset{+II}{Mo}(CO)_2(DP)_2J_2$ und $\overset{+II}{W}(CO)_2(DP)_2J_2$, die, wie aus Leitfähigkeitsmessungen und Molekulargewichtsbestimmungen hervorgeht, im Gegensatz zu den bipy- und phen-Derivaten gleicher Zusammensetzung nicht ionogen gebaut sind.

L e b e n s l a u f

Walter Z i e g l e r

geboren am 8. Januar 1940 in Asch/CSSR
als Sohn des Expedienten Josef Ziegler
und seiner Ehefrau Erna, geb. Schneider.

Schulbildung und Studium:

1946 - 1948 tschechische Volksschule in Wernersreuth bei Asch

1948 - 1950 Volksschule in Weidhausen bei Coburg/Ofr.

1950 - 1959 Oberrealschule "Ernestinum" in Coburg,

Reifezeugnis dieser Schule vom 14. Juli 1959

Seit dem Wintersemester 1959/60 Studium der Chemie an
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg.

Diplomchemiker-Vorexamen am 16. November 1962

Diplomchemiker-Hauptexamen am 15. Dezember 1965

Diplomarbeit vom November 1964 - Dezember 1965:

"Zur Kenntnis der Reaktionsweisen von Cyano-
metallaten in flüssigem Ammoniak."

Seit 1.3.1966 als studentische bzw. wissenschaftliche
Hilfskraft am Institut für Anorganische Chemie II
der Universität Erlangen-Nürnberg.

Offsetdruck - Fotodruck

Josef Hognl

8520 Erlangen, Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz.) Tel. 22990

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 852 Erlangen, Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 2 29 90
